URETHANE ELASTOMER WITH IMPROVED COLOR STABILITY

Publication number: JP2002159596

Publication date:

2002-06-04

Inventor:

BULPETT DAVID A; WU SHENSHEN; HARRIS KEVIN

M: KUNTIMADDI MANJARI; LUTZ MICHELL E

Applicant:

ACUSHNET CO

Classification:

- International:

A63B37/00; A63B37/12; A63B45/00; C08G18/10; C08G18/48; C08K5/00; C08K5/3435; C08L75/04; A63B37/12; A63B37/00; A63B37/12; A63B45/00; C08G18/00; C08K5/00; C08L75/00; A63B37/12; (IPC1-7): A63B37/00; A63B37/12; A63B45/00; C08K5/00;

C08K5/3435; C08L75/04

- European:

A63B37/00G; C08G18/10; C08G18/48H

Application number: JP20010345375 20011005

Priority number(s): US20000238123P 20001006; US20010861909

20010521

Also published as:



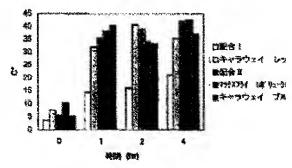
US7148278 (B2) US2004018895 (A US2002086743 (A

Report a data error he

Abstract of JP2002159596

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball having urethane elastomer with improved in color stability. SOLUTION: This golf ball includes the center, cover, and at least one intermediate layer arranged between the center and the cover. The cover is made of the polyurethane composition including at least one polyol, at least one poly-isocyanate, at least one hardening agent and at least one color stabilizer, or the reactive products thereof. A quantity of the color stabilizer enough to generate the &Delta C* smaller than about 22 when radiating the UV lays for one hour of time frame is included. In one mode, the cover has the Shore hardness smaller than bout 80, a bending modulus smaller than about 689.5 MPa (100,000 psi), the dimple coverage larger than about 60% and the ATTI compression smaller than about 120.

常用のポリウレタンのの 強に対する配合1 ので、値



年間2002-159596

(58)

[外国語明叙書]

URETHANE ELASTOMERS WITH IMPROVED COLOR, STABILITY

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates generally to golf bails and, in one embodiment, to golf ball covers formed of a polyurchane composition. The polyurchane composition of the invention includes a pre-polymer, a curing *gent, and a UV stabilizer package for improved color stability.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Golf balls, whether of solid or wound construction, generally include a core and a cover. It is known in the art to modify the properties of a conventional solid ball by altering the typical single layer core and single cover layer construction to provide a ball having at least one manite layer disposed between the cover and the core. The core may be solid or liquid-falled, and may be formed of a single layer or one or more layers. Covers, in addition to core, may also be formed of one or more layers. These multi-layer cores and covers are sometimes known as "dual formed of one or more layers. These multi-layer cores and covers are sometimes known as "dual core" and "dual cover" golf balls, respectively. Additionally, many golf balls contain one or more intermediate layers that can be of solid construction or, in many cases, be formed of a tensioned elusionneric winding, which are referred to as wound talls. The difference in play characteristics resulting from these different types of constructions can be quito significant. The playing characteristics of multi-layer balls, such as "feet" and compression, can be tailored by varying the properties of one or more of these intermediate and/or cover layers.

Manufacturers generally provide the golf ball with a durable cover material, such as an ionomer resin, or a softer cover material, such as bahta or polyurethane. Balata is a natural or synthetic trans-polyisoprene rubber that it a favored cover material for bighty-skilled golfers because of its softness. Balata-covered balls, however, are easily damaged, and therefore lack the dunability required by the recreational golfer.

lonomer resins have in many situations replaced balata as a cover material. Chemically, ionomer resins are a copolymer of an olefin and an aff-ethylenically unsaturated carboxylic acid having 10-90% of the carboxylic acid groups neutralized by a metal ion and are distinguished by the type of metal ion, the amount of acid, and the degree of neutralization. Commercially systiable ionomer resins include copolymers of ethylene and methacrytic or acrylic acid

(29) 特開2002-159596

neutralized with metal salts. Examples include SURLYN® from E.I. DuPont de Nemours and Co. of Wilmington, DE and IOTEK® from Exxon Corporation of Houston, TX.

Surrounding the core with an ionomeric cover material provides a ball that is virtually indestructible by golfers. The core/cover combination permits golfers to impart a high initial velocity to the ball that results in improved distance. Because the materials used to form solid golf balls are very rigid, however, solid balls generally have a hard "feet" when struck with a

A number of patents have been issued that are directed towards modifying the properties of layers used in forming wound balls, conventional solid balls, multi-layer balls having dual cover layers, dual core layers, and/or balls having a mantle layer disposed between the cover and the core. For example, U.S. Patent No. 3,147,324 is directed to a method of making a golf ball having a polyurelhane cover.

Polyurethanes are used in a wide variety of applications including adhesives, scalants, coatings, fibers, injection molding components, thermoplastic parts, elastomers, and both rigid and flexible foams. Polyurethane can be produced by the product of a reaction between a polyurethane prepolymer and a curing agent. The polyurethane prepolymer is generally a product formed by a reaction between a polyol and a diisocyanate. The curing agents used previously are typically diamines or glycols. A catalyst is often employed to promote the reaction between the curing agent and the polyurethane prepolymer.

Since about 1960, various companies have investigated the usefulness of polyurethane as a golf ball cover material. U.S. Patent No. 4,123,061 teaches a golf ball made from a polyurethane prepolymer of polyether and a curing agent, such as a trifunctional polyol, a tetrafunctional polyol, or a fast-reacting diamine. U.S. Patent No. 5,334,673 discloses the use of two categories of polyurethane available on the market, i.e., thermoset and thermoplastic polyurethanes, for forming golf ball covers and, in particular, thermoset polyurethane covered golf balls made from a composition of polyurethane prepolymer and a slow-reacting amine curing agent, and/or a difunctional glycol.

Additionally, U.S. Patent No. 3,989,568 discloses a three-component system employing either one or two polyurethane prepolymers and one or two polyol or fast-reacting diamine curing agents. The reactants chosen for the system must have different rates of reactions within two or more competing reactions.

•

特開2002-159596

U.S. Patent No. 5,692,974 discloses methods of using cationic ionomers in golf ball cover idition of an alkylating agent such as t-butyi-chloride, which induces ionic interactions in the corporating urethane ionomers. Improved resiliency and initial velocity are achieved by the impositions. Additionally, the patent relates to golf balls having covers and/or cores lyurethane to produce cationic type ionomers.

evers that comprises a blend of a disocyanate/polyol propolymer and a curing agent including a lend of a slow-reacting diamine and a fast-reacting diamine. Improved "feel," playability, and International Patent Application WO 98/37929 discloses a composition for golf ball prability characteristics are exhibited.

One problem manufacturers have encountered with many polyurethane compositions is te tendency of these elastomers to react with molecular oxygen in a degradation process called adicals may further react with the polymer chains leading to the formation of hydroperoxides. idicals. These free radicals react rapidly with oxygen to from peroxy radicals. These peroxy In exposure to additional heat or light, hydroperoxides decompose to yield more radicals that sidues, or through reaction with other impurities. However, photodegradation by ultraviolet iscoloration and loss of physical properties. Autoxidation may be initiated by heat (thermoxidative degradation), high energy radiation (photodegradation), mechanical stress, catalyst hermo-oxidation and photodegradation processes are initiated with the formation of free autoxidation." This degradation process results in undesirable changes, such as product 'UV") radiation is believed to be the most damaging of these autoxidation mechanisms. an reinitiate the degradation process.

osorption of ultraviolet light. An ideal UV absorber should be very light stable and should have UV absorbers protect against photodegradation by "competing" with the polymer for aroad, intense absorption over the UV range from about 290 nm to 400 nm.

according to their structure. The major classifications of antioxidants are primary antioxidants spidly with peroxy radicals (ROO.) to break the degradation cycle. Secondary antioxidants, phenols. The secondary antioxidants react with hydroperoxide (ROOH) to yield non-radical, and secondary antioxidants. Primary antioxidants, such as sterically hindered phenols, react Antioxidants, on the other hand, interrupt the degradation process in different ways such as arylamines, are more reactive toward oxygen-centered radicals than are thindered non-reactive products, and are frequently called hydroperoxide decomposers.

修開2002-159596

The color instability caused by both thermo-oxidative degradation and photodegradation characteristic for urethane compositions are to be used in the covers of golf balls, which are typically results in a "yellowing" or "browning" of the polyurethane layer, an undesirable generally white.

components. Antioxidants include primary antioxidants, such as sterically hindered phenols, that Multifunctional antioxidants, such as hindered amine stabilizers ("HAS"), combine the functions oxidation, either or both of which can result in unwanted discoloration of polyurethane-formed structurally interchangeable with HALS. Various references describing such compositions are of primary and secondary antioxidants and are known to those of ordinary skill in the art to be hindered amine light stabilizers ("HALS") helps protect polyurethanes from UV fight-induced formation of free radical species and hydroperoxides, and that the use of UV absorbers and Manufacturers have found that the use of primary antioxidants helps suppress the decomposers, that react with hydroperoxide to yield non-radical, non-reactive products. can react rapidly with peroxy radicals, secondary antioxidants, such as hydroperoxide set forth below

U.S. Patent No. 5,156,405 to Khaoh et al. discloses a golf ball having a core, an ionomer stabilizer and a UV absorber. The light stabilizer and a UV absorber are present in the cover in paint in an amount of from about 0.1 to 20 parts, based on 100 parts by weight paint solid. The ratio of the amount of light stabilizer ranges from 75/25 to 25/75 in the cover and from 75/25 to an amount of from 0.1 to 5 parts, based on 100 parts by weight ionomer resin, and in the clear cover, and a clear paint outer layer, where the cover and the outer layer each comprise a light 5/95 in the clear paint.

and a UV light blocking, visibly transparent topcoat. The cover contains a fluorescent material that absorbs at least some UV light at wavelengths greater than 320 um and emits visible light. U.S. Patent No. 5,494,291 to Kennedy discloses a golf ball having a fluorescent cover

to induce ionic interactions in the polyurethane and thereby produce cationic type ionomers. UV resiliency and initial velocity through the addition of an alkylating agent such as t-butyl chloride U.S. Patent No. 5,692,974 to Wu et al. discloses golf balls which have covers and cores and which incorporate urethane ionomers. The polyurethane golf ball cover has improved stabilizers, antioxidants, and light stabilizers may be added to the cover composition.

(32) 特別2002-159596

U.S. Patent No. 5,823,890 to Maruko et al., discloses a golf ball formed of a cover of an nncr and outer cover layer compression molded over a core. The inner and outer cover layers hould have a color difference AE in Lab color space of up to 3.

U.S. Patent No. 5,840,788 to Lutz et al. discloses a UV light resistant, visibly transparent, rethane golf ball topcoat composition for use with UV curable inks. The topcoat includes an pitical brightener that absorbs at least some UV light at wavelengths greater than about 350 nm, and emits visible light, and a stabilizer package. The light stabilizer package includes at least one UV light absorber and, optionally, at least one light stabilizer, such as a HALS.

To date, it has been difficult for manufacturers to properly attain the desired long-lerm procarance of polyurethane compositions used in golf ball covers without adversely affecting golf ball performance. Many golf balls have at least one layer of "paint" covering the cover material, which paint can be a clear and/or pigmented topcoat material. Those of ordinary skill in the art should readily recognize that repeated blows with a golf club tend to result in exposure of the cover material to harmfal UV rays for hours at a time, resulting in undesirable "yellowing" composition to direct UV radiation, degradation still occurs over a long time period and the composition can "bleed" through the paint layer, also discoloring the golf ball cover. This long-felt problem in the golf ball art has now led the Applicants to seek a desirable formulation of a polyurchane composition suitable for use in golf ball covers that exhibits improved color stability upon prolonged exposure to UV light.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a golf ball including a center, a cover, and, optionally, at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising at least one polyol; at least one polyisocyanate; at least one curing agent, and at least one color stabilizer is present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

In one embodiment, the cover has at least one of a material hardness of less than about 80 Shore D, a flexural modulus of less than about 100,000 psi, a dimple coverage of greater than about 60% and an ATTI compression of less than about 120. In a preferred embodiment, the

(33) (33)

cover has at least one of a material hardness of less than about 70 Shore D, a flexural modulus of less than about 75,000 psi, a dimple coverage of greater than about 65% and an ATTI compression of less than about 100. In a more preferred embodiment, the cover has at least one of a material hardness of less than about 60 Shore D, a flexural modulus of less than about 60,000 psi, a dimple coverage of greater than about 70% and an ATTI compression of less than

In another embodiment, the color stabilizer includes UV absorbers, radical scavengers, hindered amine light stabilizers ("light stabilizers"), thermal stabilizers, antioxidants, quenchers,

hydroperoxide decomposers, filters, and combinations thereof. Preferably, the color stabilizer includes a UV absorber, a light stabilizer, or a combination thereof. It is preferred that the UV absorber include triazines, benzoxazinones, benzortiazoles, benzophenones, benzoates, formamidines, cinnamates/propenoates, aromatic propanediones, benzimidazoles, cycloaliphatic ketones, formamilides (including oxamides), cyanoacrylates, benzopyranones, and mixtures

In yet another embodiment, the UV stabilizer is present in an amount between about 0.1 weight percent and about 10.0 weight percent. Preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 1.0 weight % to about 7.0 weight %, and more preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 7.0 weight %.

In an alternative embodiment, the UV stabilizer is present in an amount between about 0.1 weight percent and about 6.0 weight percent. Preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 1.0 weight % to about 5.0 weight %, and more preferably, the UV stabilizer is present in an amount between about 3.0 weight % and about 5.0 weight %.

In one embodiment, the light stabilizer comprises bis-(substituted) heteropolycyclicdione; N.N.-1,6-hexanediylbis {N-(2,2,6,6-tetramethyl- 4-piperidinyl)- formsmide}; dimethyl succinate polymer with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra- methyl-1-piperidine ethanol; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate; hindered amine; 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-pyrrolidin-2,5-dione; poly-methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl) piperidinyl] siloxane; bis-

٧

34

.2,2,6,6-pontamethy)-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; ydroxybenzyl) bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) malonate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4is-(1-octyloxy-2,2,6,6,tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; n-butyl-(3,5-di-i-butyl-4-

iperidinyl) sebacate; compounds containing at least one of the following structure:

and mixtures thereof.

Preferably, the light stabilizer is present in an amount between about 0.01 weight % and 1.05 weight % and about 2 weight %, and most preferably, the light stabilizer is present in an bout 3 weight %, more preferably, the light stabilizer is present in an amount between about mount between about 0.1 weight % and about 1.0 weight %.

p-phenylene diisocyanate; m-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate; 3,3'-dimethyl-4,4'-In one embodiment, the polyisocyanate comprises 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, uphenylene diisocyanate, isophoronediisocyanate, hexamethylene diisocyanate, naphthalene cyclohexylene diisocyanate; isocyanurate of HDI; isocyanurate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane volymeric MDI; carbodiimide-modified liquid MDI; 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate; lisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclobexane-1,3-diisocyanate; cyclobexane-1,4-Jiisocyanate; tetracene diisocyanate; napthalene diisocyanate; anthracene diisocyanate; and iisocyanate; xylene diisocyanate; p-tetramethylxylene diisocyanate; m-tetramethylxylene iiisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; 1,6-hexamethylene-diisocyanate; dodecane-1,12iisocyanate; othylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; tetramethylene-1,4ilisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-isocyanatomethyleyelohexane; methyl

polyol. In still another embodiment, the curing agent comprises at least one aromatic polyamine. It is preferred that the polyurethane composition has an initial C* value of less than about 5 and an L* value of greater than about 87. More preferably, the polyurethane composition has an In a particularly preferred embodiment, the curing agent comprises a polyamine or a initial C* value of less than about 4 and an L* value of greater than about 87.

後暦2002-159596 9

than about 29 and an L* value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 hour, and more preferably, the polyurethane composition has a C^st value of less than about 15 and an L^st In another preferred embodiment, the polyurethane composition has a C^* value of less value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 hour.

preferably, the polyurethane composition has a C* value of less than about 20 and an L* value of In another embodiment, the polyurethane composition has a C* value of less than about 25 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 hours, and more greater than about 85 after exposure to UV light for 2 hours.

the polyviethane composition has a ΔL^* value of greater than about -4 and an ΔC^* value of less than about 22 after exposure to UV light for about 1 hour. Preferably, ΔC^* is less than about 1, more preferably, the polyurethanc composition has a C* value of less than about 23 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV fight for 4 hours. In another embodiment, In still another embodiment, the polyurethane composition has a C* value of less than about 25 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 hours, and and more preferably, ΔC^* is less than about 12.

another embodiment, the polyurcthane composition has a ΔL^{ullet} value of greater than about -7 and In one embodiment, the polyurethane composition has a ΔL^{\star} value of greater than about 4 and an AC* value of less than about 22 after exposure to UV light for about 2 hours, more an ΔC^* value of less than about 26 after exposure to UV light for about 4 hours, and more preferably, ΔC^* is less than about 15, and most preferably, ΔC^* is less than about 13. In preferably, AC* is less than about 18.

than about 80 Shore D, or both. In another embodiment, a paint layer that is substantially free of Preferably, the cover is at least about 0.02 inches thick, the cover has a material hardness of less UV absorber and light stabilizer is disposed about the cover. It is preferred that the at least one In one embodiment, the cover comprises at least an inner cover layer and an outer cover UV absorber and the at least one light stabilizer have a ratio of about 10:1 to about 60:1 and, layer comprising the polyurethane composition that is disposed about the inner cover layer. more preferably, a ratio of about 30:1 to about 50:1.

formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising at least one The present invention is also directed to a golf ball comprising a center, a cover, and at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is

(36) 特開2002-159596

JV absorber and at least one light stabilizer present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of ess than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

The present invention is also directed to a golf ball comprising a center, a cover, and at east one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is ormed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, including a prepolymer comprising at least one disocyanate and at least one polyol; a curing agent; at least one UV bosorber; and at least one light stabilizer, wherein the at least one UV absorber and light tabilizer are present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

The present invention is also directed to a golf equipment-forming composition including treaction product of a prepolymer comprising at least one diisocyanate and at least one polyol; a suring agent comprising at least one polyamine; at least one UV absorber; and at least one light tabilizer; wherein the at least one UV absorber and light stabilizer are present in an amount unificient to provide a ΔC* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of

The present invention is also directed to a method of inhibiting or preventing color legradation in a golf ball which includes providing a golf ball core; forming a cover about the sore, wherein the cover is formed of a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising at least one polyol, at least one polyisocyanate, at least one curing agent, and a color stabilizer present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

The present invention is also directed to a method of testing the color stability of a golf ball which includes providing a golf ball having an outermost cover formed of a stabilized polyurethane composition; exposing the outermost cover to UV light for at least one hour; and determining the C* value and L* value of the outermost cover.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

This invention is directed to golf balls having a core, an optional intermediate layer, and a cover, at least one of which is formed of a polyurethane composition including a color stabilizer package. Preferably, the golf ball cover is formed of the polyurethane composition and includes

(37) 特開2002-159596

the reaction product of a prepolymer including at least one polyisocyanate and at least one polyol, and at least one curing agent, in addition to the color stabilizer package. In a particularly preferred embodiment, the polyisocyanate is 4,4'-diphenylmethane diisocyanate ("MDDI"), p-phenylene diisocyanate ("MDDI"), p-phenylene diisocyanate ("MDDI"), toluene diisocyanate ("TDI"), or a mixture thereof, the at least one polyol is polytetramethylene ether glycol ("TDI"), or a mixture thereof, and the color stabilizer package includes at least one of a UV absorber, a HALS, or a mixture thereof. In a most preferred embodiment, the polyisocyanate is MDI, the at least one polyol is PTMEG the curing agent is at least one of the isomers of 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine, or a mixture thereof, and the color stabilizer package includes at least one of a UV absorber, a HALS, or a mixture thereof.

Golf balls formed according to the invention may, for example, have a one-piece construction formed from a homogeneous mass consisting entirely of the polyurethane composition of the invention. Such balls may further include, if desired, blends of conventional golf ball cover and/or intermediate layer materials, such as those discussed herein or other materials available to those of ordinary skill in the art. One-piece balls formed with the materials spin and low velocity. Other embodiments of the present invention include two-piece, multilayer construction, such as dual-core and dual-cover golf balls, and wound balls having cores, liquid centers, intermediate layers, and/or covers, with one or more of the layers including the polyurethane composition disclosed herein.

As used herein, the term "golf ball core" is used to refer to any portion of a golf ball core" includes at least one inner layer and typically refers to a center surrounded by at least one intermediate layer. Golf balls having at least two layers in the core are known as "dual core" intermediate layer. Golf balls having at least two layers in the core are known as "dual core" golf balls. The center may be solid, gel-filled, hollow, or fluid-filled, e.g., gas or liquid. The term "inner core" is used interchangeably with "conter" or "golf ball center," while the term "outer core" is used interchangeably with "intermediate layer" or "at least one intermediate layer." For example, one optional type of intermediate layer is a tensioned clastomeric material wound about the center. When a tensioned elastomeric material is included as an intermediate layer, the polyurethane compositions of the invention may be incorporated into the elastomeric

9

ut, and, thus, herein as well, as an inner cover layer, as an outer core layer, or as a mantle layer wample, a single layer or multilayer cover, a single layer or multilayer core, both a single layer ombination. Intermediate layers of the type described above are sometimes referred to in the naterial, the center, or both. An intermediate layer may be included within a ball having, for over and core, or both a multilayer cover and a multilayer core, or any similar such

Frec Monomer MDI, Low Free Monomer TDI, Low Free MPDI, and Low Free Monomer PPDI. tri-, and tetra-isocyanate. Preferably, the polyisocyanate includes MDI, PPDI, TDI, or a mixture thereof, and more preferably, the polyisocyanate includes MDI. It should be understood that, as carbodiimide-modified liquid MDI, and mixtures thereof and, additionally, that the diisocyanate .2- diisocyanate; tetramethylene.1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate;1,6-hexamethylene-[MXDI"); m-tetramethylxylene diisocyanate ("m-TMXDI"); ethylene diisocyanate; propylenemonomer. Examples of "low free monomer" diisocyanates include, but are not limited to Low ilisocyanate ("HD1"); dodecane-1,12-diisocyanate; cyclobutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-The polyurethane composition of the present invention includes the reaction product of olyisocyanate, at least one polyol, and at least one curing agent. Any polyisocyanate available "H12MD!"), p-phenylene diisocyanate ("PPDI"), m-phenylene diisocyanate ("MPDI"), tolucne lower levels of "free" isocyanate monomer, typicatly less than about 0.1% to about 0.5% free known to those of ordinary skill in the art as having more than one isocyanate group, e.g., di., employed may be "low free monomer," understood by one of ordinary skill in the art to have napthalene diisocyanate, authracene diisocyanate, and mixtures thereof. Polyisocyanates are olyisocyanates include, but are not limited to, 4,4'-diphenylmethane disocyanate ("MDI"), olymeric MDI, carbodiimide-modified liquid MDI, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate rriscocyanate of 2,4,4-trimethyl- 1,6-hexane diiscocyanate ("TMDl"), tetracene diisocyanate, used herein, the term "MDI" includes 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polymeric MDI, iiisocyanate ("NDI"); xylene diisocyanate ("XDI"); p-tetramethylxylene diisocyanate ("po one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary isocyanatomethylcyclohexane; methył cyclohexylene diisocyanate; isocyanurate of HDI; sophoronediisocyanate ("TPDI"), hexamethylene diisocyanate ("HDI"), naphthalene ,3- diisocyanate; cyclohexane-1,4- diisocyanate; 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5iisocyanate ("TD1"), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate ("TODl"),

帝羅2002--159596

polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols. In one preferred embodiment, the polyol The at Icast one polyisocyanate should have less than about 14% unreacted NCO groups between about 2.5% and about 7.8%, and most preferably, between about 4% to about 6.5%. Preferably, the at least one polyisocyanate has less than about 7.9% NCO, more preferably, Any polyol available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxyterminated polybutadiene and partially/fully hydrogenated derivatives, polyester polyols, includes polyether polyol, more preferably those polyols that have the generic structure:

where R_I and R₂ are straight or branched hydrocarbon chains, each containing from 1 to about polytetramethylene ether glycol, polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present 20 carbon atoms, and n ranges from 1 to about 45. Examples include, but are not limited to, mixtures thereof. The hydrocarbon chaln can have saturated or unsaturated bonds and invention includes PTMEG.

In another embodiment, polyester polyols are included in the polyurethane material of the invention. Preferred polyester polyols have the generic structure:

where R, and R2 are straight or branched hydrocarbon chains, each containing from 1 to about 20 adipate glycol, ortho-phthalate-1,6-bexanediol, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can In another embodiment, polycaprolactone polyols are included in the materials of the invention. have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. carbon atoms, and n ranges from 1 to about 25. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyethylene propylene

Ξ

Preferably, any polycaprolactone polyots have the generic structure:

vhere R, is a straight chain or branched hydrocarbon chain containing from I to about 20 carbon olyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene lycol initiated polycaprolactone, trimethylol propane initiated polycaprolactone, neopentyl hereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or toms, and n is the chain length and ranges from 1 to about 20. Suitable polycaprolactone tycol initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, and mixtures insubstituted aromatic and cyclic groups.

In yet another embodiment, the polycarbonate polyois are included in the polyurethane naterial of the invention. Preferably, any polycarbonate polyois have the generic structure:

and have been found to improve cut, shear, and impact resistance of the resultant balls. Preferred Polyamine curatives are also suitable for use in the polyurethane composition of the invention saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. In where R₁ is predominantly bisphenol A units -(p-C₆H₄)-C(CH₃)₂-(p-C₆H₄)- or derivatives thereof, and n is the chain length and ranges from 1 to about 20. Suitable polycarbonates include, but are not limited to, polyphthalate carbonate. The hydrocarbon chain can have one embodiment, the molecular weight of the polyol is from about 200 to about 4000. polyamine curatives have the general formula:

•

<u>£</u>

特勝2002-159596

(LONZACURE M-CDEA), trimethylene glycol di-p-aminobenzoate (VERSALINK 740M), and from about 64 to about 2000. Preferably, 11 and m, each separately, have values of 1, 2, or 3, and aminobenzoate; N,N'-dialkyldiamino diphenyl methane; para'-methylene dianiline (MDA), dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, such as ETHACURE 300, commercially which include both primary and secondary amines, preferably have molecular weights ranging m-phenylenediamine (MPDA), 4,4'-methylene-bis-(2-chlorqaniline) (MOCA), 4,4'-methylenebutylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline); 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6meta-cyclohexyl, para-cyclohexyl, ortho-phenylene, meta-phenylene, or para-phenylene, or a available from Albermarle Corporation of Baton Rouge, LA. Suitable polyamine curatives, where n and m each separately have values of 0, 1, 2, or 3, and where Y is ontho-cyclohexyl, bis-(2,6-dictby)aniline), 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane, 2,2',3,3'dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof (tradename ETHACURE 100 and/or diethylaniline); trimethylene glycol-di-p-aminobenzoate; polytetramethyleneoxide-di-p-ETHACURE 100 LC); 3,5-dicthyltoluene-2,4-diamine and isomers thereof, such as 3,5combination thereof. Preferred polyamine curatives include, but are not limited to, 3,5tetrachloro diamino diphenylmethane, 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline). diethyltoluene-2,6-diamine; 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane; 1,4-bis-(secmixtures thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-

aforementioned polyurethane composition. Suitable hydroxy-terminated curatives have the At least one of a diol, triol, tetraol, hydroxy-terminated, may be added to the following general chemical structure:

meta-phenylene, para-phenylene, ortho-cyclohexyl, meta-cyclohexyl, or para-cyclohexyl, or where n and m each separately have values of $0,\,1,\,2,$ or 3, and where X is ortho-phenylene, mixtures thereof. Preferably, n and m, each separately, have values of 1, 2, or 3, and more preferably, I or 2. 梅間2002-159596

Preferred hydroxy-terminated curatives for use in the present invention include at least ne of 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene and 1,3-bis-{2-(2-hydroxyethoxy)} ethoxy] benzene, and 1,3-bis-{2-(2-hydroxyethoxy)} ethoxy] benzene; 1,4-butanediol; resorcinol-di-(β-ydroxyethyl) ether; and hydroxyethoxy) ethoxy] benzene; 1,4-butanediol; resorcinol-di-(β-referably, the hydroxy-terminated curatives have molecular weights ranging from about 48 to 1,3-bis-(2-graphy) ether; and hydroxy-terminated curatives have molecular weights ranging from about 48 to 1,000. It should be understood that molecular weight, as used herein, is the absolute weight overage molecular weight and would be understood as such by one of ordinary skill in the art. verage molecular weight and amine curatives can include one or more halogen groups. Additionally, the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more halogen groups. Suitable diol, triol, and tetraol groups include ethylene neclular weight polytetramethylene glycol, propylene glycol, polypropylene glycol, lower nolecular weight polytetramethylene ether glycol, and mixtures thereof. The polyurethane composition can be formed with a blend or mixture of curing agents. If desired, however, the

Any method available to one of ordinary skill in the art may be used to combine the polyisocyanate, polyol, and curing agent of the present invention. One commonly employed method, known in the art as a one-shot method, involves concurrent mixing of the polyisocyanate, polyol, and curing agent. This method results in a mixture that is inhomogenous (more random) and affords the manufacturer less control over the molecular structure of the resultant composition. A preferred method of mixing is known as the prepolymer method. In this method, the polyisocyanate and the polyol are mixed separately prior to addition of the curing agent. This method affords a more homogeneous mixture resulting in a more consistent polymer composition.

oolyurethane composition may be formed with a single curing agent.

An optional, but preferred, filler component may be chosen to adjust the density of the blends described herein. The selection of such filler(s) is dependent upon the type of golf ball desired (i.e., one-piece, two-piece multi-component, or wound), and any filler available to one of ordinary skill in the art is suitable for use according to the invention. Examples of useful fillers include zine oxide ("ZnO"), barium sulfate, calcium oxide, calcium carbonate, and siller, as well as any salts and oxides thereof. Additional fillers, such as foaming agants, glass and/or plastic microspheres, and various metals, can be added to the polyurcthane compositions of the present invention, in amounts as needed, for their well-known purposes. Additional components which

2

can be added to the polyurethane composition include UV stabilizers and other dyes, as well as optical brighteners, fluorescent pigments, and dyes. Such additional ingredients may be added in any amounts that will achieve their desired purpose. As discussed herein, however, it is preferred to include one or more color stabilizers according to the invention in at least the outermost layer of the golf ball just beneath the outermost topcoat of the golf ball, which color stabilizer(s) can supplement or replace any conventional UV stabilizers.

Thus, it is also preferred that the polyurethane composition of the present invention include at least one color stabilizer. Color stabilizers include, but are not limited to, UV absorbers, radical scavengers, such as hindered amine light stabilizers ("HALS"), thermal stabilizers and antioxidants, quenchers, such as nickel quenchers, hydroperoxide decomposers, fillers, and mixtures thereof. It has been determined that fillers, such as ZnO and TiO2, pigments, and paints, have some UV absorbing and/or blocking qualities, and as such, can contribute to the color stability of the polyurethane composition.

Suitable UV absorbers include, but are not limited to, triazines, benzozazinones, benzotriazoles, benzophenones, benzoates, formamidines, cinnamates/propenoates, aromatic propanediones, benzimidazoles, cyclosliphatic ketones, formanilides (including oxamides), cyanoacrylates, benzopyranones, salicylates, and mixtures thereof. Without wishing to be bound by any particular theory, it is believed that these compounds absorb harmful UV light and rapidly convert the light into harmless energy, such that the compounds reduce or prevent the rapid degradation of color in many conventional golf balls.

Preferred substituted triazines include those having the formula:

wherein R, is H, OH; R₂ is H, alkoxy, alkylester, hydroxyalkoxy; R₃ is alkyl, H; R4 is alkyl, H, alkylester, R₃ is alkyl, H; and R₆ is alkyl, H, alkylester.

Preferred benzoxazinones include those including the formula:

Preferred benzotriazoles include those having the formula:

wherein R_1 is OH; R_2 is alkyl, hydroxyalkyl; acryloxyalkyl, (hydroxyphenyl)alkyl, (alkylester)alkyl, (hydroxyalkylether)oxoalkyl, phenylalkyl; R_3 is H, alkyl; and X is Cl, Br, I. Preferably X is Cl.

Preferred benzophenones include those having the formula:

(42)

希腊2002-159596

wherein R₁ is OH, alkoxy, alkenoic acid alkoxyester, aryloxy, hydroxyalkoxy, hydroxyalkoxh, hydroxyy(alkylether)alkoxy, (polymerized acrylo)alkoxyester, o-alkyl acid ester, R₂ is H, SO₃H, SO₃Na; and R₃ is H, OH; R₄ is H, alkoxy, OH; and R₅ is H, SO₃Na.

Preferred benzoates include those having the formula:

wherein R_i is hydroxyalkylether, alkylphenyl, alkyl, phenyl, hydroxyphenyl; R_2 is H_i , OH, alkyl, hydroxy(alkylether)aminc; R_3 is H_i alkyl, OH_i and R_i is H_i alkyl.

Preferred formamidines include those having the formula:

wherein R, is alkyl, R2 is alkyl.

Preferred cinnamates or propenoates include those having the formula:

wherein R₁ is alkyl; R₂ is alkylester, cyano; R₃ is H, phenyl; and R₄ is H, alkoxy. Preferred aromatic propanediones include those having the formula:

<u>∞</u>

_

(46)

wherein R₁ is alkoxy; and R2 is alkyl.

Preferred benzimidazoles include those having the formula:

Preferred cycloaliphatic ketones include those having the formula:

wherein R₁ is alkyl.

Preferred formanilides (including oxamides) include those having the formula:

wherein R1 is alkyl; R2 is H, formanilide, alkylatkoxy, and/or contains benzimidazole.

Preferred cyanoacrylates include those having the formula:

wherein R, is alkyl, arylcyanoaerylalkyl; R2 is phenyl, H, alkylindoline; and R3 is H, phenyl.

2

Preferred benzopyranones include those having the formula:

(47)

wherein RJ; RZ; RJ; and R4 are OH.

Preferred salicylates include those having the formula:

wherein Ri is a linear, cyclic, or branched alkyl group.

The above structures are not intended to be inclusive. One of ordinary skill in the art would be aware that "cross-over" between groups exists, including isomeric structures, and as such, these groups are also suitable in the compositions of the invention.

Suitable aromatic propanctione UV absorbers include, but are not limited to, 4-f-Butyl-4-methoxydibenzoylmethane or avobenzone, GIVSORB UV-14; and mixtures thereof.

Suitable benzimidazole UV absorbers include, but are not limited to, 2-Phenyl-1H-benzimidazole-5-sulfonic acid, GIVSORB UV-16; and mixtures thereof.

Suítable benzophenone UV absorbers include, but are not limited to, 2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone, UVINUL 3008; 2-Hydroxy-4-- methoxybenzophenone, UVINUL 3040; 2-Hydroxyy-4-methoxy-5-suífobenzophenone or Sulisobenzone, UVINUL MS 40; 2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)-2-propenoic acid ethyl ester, CYASORB UV 2126; 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone, CYASORB UV 21; 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone and 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy) benzophenone and 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy) benzophenone, MAKK 1535; 2,4,4'-Trihydroxybenzophenone, MAXGARD 200; 2-Hydroxy-4-(isooctyloxy) benzophenone, MAXGARD 800; 2-Hydroxy-4-(isooctyloxy) benzophenone, MAXGARD 800; 2-Hydroxy-4-(isooctyloxy) benzophenone, MAXGARD 800; 2-Hydroxy-4-(isooctyloxy) benzophenone, all was all the statement of the statement

特開2002-159596

Dihydroxy.4,4'- dimethoxybenzophenone, UVINUL D 49; 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone, JVINUL 3048; 2,4-Dihydroxybenzophenone or 4-Benzoylresorcinol, UVINUL 400; 2,2'-JVINUL D 50; 2,2'-Dihydroxy-4-(2- hydroxyethoxy)benzophenone, UVINUL X-19; 2-Hydroxy-4- benzyloxybenzophenone, Seesorb 105; and mixtures thereof.

Suitable benzopyranone UV absorbers include, but are not limited to, 3,3',4',5,7pentahydroxyflavone or quercetin; and mixtures thereof.

outyl-4-hydroxy-1,6-hexanediyl ester of benzenepropanoic acid and 3-(ZH-benzotriazol-2-yl)-5--butyl-4-hydroxy-methyl ester of benzenepropanoic acid, TINUVIN 840; 2-(2-hydroxy-3,5-bismethyl-i-phenylethyl)-4-(i,i,3,3-tetramethylbutyl) phenoi, TINUVIN 928; 3-(2H-benzouriazoi-IINUVIN 99, 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole, TINUVIN P; 2-(Z'-hydroxy-3'-sec-32T; 5-t-butyl- 3-(5-chloro-2H- benzotriazol-2-yl)-4-hydroxybenzenepropanoic acid octyl ester (1,1-dimethylbenzyi) phenylj-2H-benzotrjazole, TINUVIN 900; 2-(2H-benzotrjazol-2-yl)-6-(1hydroxyethyl))benzotriazole, NORBLOC 6000; 2-(2'-hydroxy-5'- methacrylyloxyethylphenyl)benzotriazole, TINUVIN PS; bis[24ydroxy-3- (2H-benzotriazol-2-yl)-5-octylphenyl]methane, and 3-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-5-4-butyl-4-hydroxybenzenepropanoic acid octyl ester, tydroxyphenyl]- 1-oxopropyl]-w-[3-(2H-benzotriazot-2-yl)-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl]- i 2H-benzotriazole, NORBLOC 7966; 1,1,1-tris (hydroxyphenyl) ethane benzotriazole, THPE oxopropoxy jpoly(oxy-1,2-ethanediyf), TINUVIN 1130; 2-(2-Hydroxy- 3,5-di-t-butyiphenyl) TRUVIN 109, a-[3-[3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-/-butyl-4-hydroxyphenyl]-1-0xopropyl}-wbenzotriazol-2-yi)-4-methyl-6-dodocylphenol, TINUVIN 571; 3-(2H-benzotriazol-2-yi)-5-4-Suitable benzotriazole UV absorbers include, but are not limited to, 2-[2-hydroxy-5benzotriazole, TINUVIN 326; 2-(3'-5'-di-4-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, TRUVIN 327; 2-(2-Hydroxy-3,5-di-(-amylphenyl)benzotriazole, TINUVIN 328; 3-(2H-2-yl)-5-4-butyl-4-hydroxybenzenepropanoic scid, C7-9 branched and linear alkyl esters, buryl-5'-t-butylphenyl) berzotriazole, TINUVIN 350; 2-(2'-hydroxy-5'-t-butylphenyl) Benzotriazol-2-yl)-5-t-butyl-4-frydroxybenzenepropanoic acid, TINUVIN 384; 2-(2Hbenzetriazole, TINUVIN 320, 2-(2-hydroxy-3-f- butyl-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phonyl]benzotrigzole, TINUVIN 329; 2-(2'-hydroxy-5'-(2hydroxypoly(oxy-1,2-ethanediy!) and a-[3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5- t-butyl-4-FINUVIN 360; and mixtures thereof.

Butylphenyl 2-hydroxybenzoate or 4-f-butylphenylsalicylate, Seesorb 202; and mixtures thereof. Suitable benzoate UV absorbers include, but are not limited to, hexadecyl 3,5-di-f-butyl-[[(ethylphenylamino)methylene]amino]benzoate, GIVSORB UV-1; Phenyl 2-hydroxybenzoate 4-hydroxybenzoate, CYASORB UV 2908; 3-hydroxyphenylbenzoate, SEBSORB 300; ethyl-4or phenylsalicylate, SEESORB 201; 2,4-di-/- butylphenyl-3,5-di-/-butyl-4-hydroxybenzoate, TINUVIN 120; 4-Bis(polyethoxy)amino acid polyethoxy ethyl ester, UVINUL P 25; 4-t-

Suitable benzoxazinone UV absorbers include, but are not limited to, 2,2-(p-phenylene) di-3,1-benzoxazin-4-one, CYASORB 3638; and mixtures thereof.

(p-methoxybenzylidene) malonate, SANDUVOR PR 25; 3-(4-methoxyphenyl)-2-propencic acid Suitable cinnamates or propencate UV absorbers include, but are not limited to, dimethy? 2-ethylhexyl ester or octyl p-methoxycinnamate, UVINUL, 3039; and mixtures thereof.

diphenylscrylate, UVINUL 3035; 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3- diphenylactylate, UVINUL 3039; Suitable cyanoacrylate UV absorbers include, but are not limited to, ethyl-2-cyano-3,3diphenylacryloy])oxy]methyl}propane, UVINUL 3030; 2-Cyano-3-(2-methylindolinyl) 1,3-bis-{(2'-cyano-3,3'-diphenylacryloyl)oxy]- 2,2-bis-{[(2-cyano-3',3'methylacrylate, UV Absorber Bayer 340; and mixtures thereof.

Sustable cycloaliphatic ketone UV absorbers include, but are not limited to, 3-(4methylbenzylidene)-D,L-camphor, GIVSORB UV-15; and mixtures thereof.

[[(methylphenylamino)methylene]amino]benzoate, GIVSORB UV-2; and mixtures thereof. Suitable formarnidine UV absorbers include, but are not limited to, Ethyl-4-

Suitable formanilide (including oxamide) UV absorbers include, but are not limited to, N-N-(2-ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl) oxamide, TINUVIN 312; 2H-benzimidazole- 2carboxylic acid (4-ethoxyphenyl) amide, UVINUL FK 4105; and mixtures thereof. N-{5-c-Butyl-2-ethoxypbenyl}-N'-(2-ethyphenyl) oxamide, TINUVIN 315; (2-ethoxyphenyl)-N'-(4-isododecylphenyl) oxamide, SANDUVOR 3206;

bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, TINUVIN 400; 2,4,6-Trianilino-p-(carbo-2'-ethylhexyltriazine derivative, TINUVIN 1545; 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol, TINUVIN 1577 FF; 2-{4-((2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy)- 2-hydroxyphenyl]- 4,6dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-octyloxyphenol, CYASORB UV 1164; confidential Suitable triazine UV absorbers include, but are not limited to, 2-[4,6-bis (2,4-1'-oxy)-1,3,5-triazine, UVINUL T-150; and mixtures thereof. 特隅2002-159596

rimetylcyclohexylsalicylate or homomentyylsalicylate, NEO HELIOPAN HMS; menthyl-o-Suitable salicylate UV absorbers include, but are not limited to, 3,3,5-

minobenzoate, NEO HELIOPAN MA; and mixtures thereof.

'aterson, NJ; SANDUVORS are commercially available from Clariant Corporation of Charlotte, Corporation of Tarrytown, NY; UVINULS are commercially available from BASF Corporation of Charlotte, NC; CYASORBS are commercially available from Cytec Industries Inc. of West The TINUVIN compounds are commercially available from Ciba Specialty Chemicals Quercetin is commercially available from ACROS Organics of Pittsburgh, PA; MAXGARDS commercially available from Witco Chemical of Oakland, NJ; GIVSORBS are commercially AC; NORBLOCS are commercially available from Janssen Pharmaceutica of Titusville, MI; wailable from Givauden-Roure Corp. of Geneva, Switzerland; and NEO HELIOPANS are are commercially available from Garrison Industries of El Dorado, AR; SEESORBS are commercially available from Shipro Kasei of Osaka, Japan; MARK compounds are commercially available from Haarmann & Reimer of Teterboro, NJ.

Other suitable UV absorbers include inorganic pigments such as titanium dioxide, zinc xide, barium sulfate, violet, PALIOGEN Blue L 6385, ultra marine blue, and other blue sigments; and mixtures thereof.

HELIOPAN HMS; menthyl-o-aminobenzoate, NEO HELIOPAN MA; TINUVIN 99; TINUVIN inan about 1% of the total polyurethans composition. Suitable liquid UV absorbers include, but JVINUL P25; isoamyl p-methoxycinnamate, NEO HELIOPAN E1000; 2-cthylhexylsalleylate, are not limited to, UVINUL 3039; 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, NEO HELIOPAN AV; Preferably, the UV absorber is a liquid when the UV absorber is present in an amount greater SANDUVOR 3206; MAXGARD 800; MARK 1535; GIVSORB UV-1; or mixtures thereof. VEO HELIOPAN OS; 3,3,5-trimetylcyclohexylsalicylate or homomentyylsalicylate, NEO In a particularly preserved embodiment, the at least one UV absorber is a liquid. 184; TINUVIN 213; TINUVIN 1130; TINUVIN 109; TINUVIN 400; TINUVIN 571;

greater than about 10,000 L·mol-1-cm-1 at any wavelength between about 290 nm and about 350 nm. More preferably, the selected UV absorber has an ϵ of between about 10,000 L·mol-1·cm-1 In a preferred embodiment, the selected UV absorber has an extinction coefficient, £, of and about 30,000 L·mol-1-cm-1 at wavelengths between about 290 nm and about 350 nm, and nost preferably, between about 10,000 L·moi-1·cm-1 and about 20,000 L·moi-1·cm-1 at

wavelengths that more closely match the absorbance of the polymer, even if the amplitude of the particular theory, it is believed that spectrally matching the peak absorbance of the UV absorber wavelengths between about 290 nm and about 350 nm. Without wishing to be bound by any to that of the polymer composition provides the most ideal color and light stabilization. For example, UV absorbers that have an absorbance maximum at wavelengths higher than the polyurethane composition have been found to be less effective than those that absorb at absorbance is lower.

nm. Example include, but are not limited to, SANDUVOR VSU, UVINUL 3030, SANDUVOR and the second being in the region between about 320 nm and about 370 nm. Examples of these include, but are not limited to, TINUVIN 328, NORBLOC 6009, NORBLOC 7966, CYASORB nm and about 400 nm, as measured in a dijute solution of a non-hydrogen-bonding solvent, such local absorption maxima, the first being in the region between about 285 nm and about 315 nm, PR 25, GIVSORB UV-15, and mixtures thereof. Most preferably, the UV absorbers have two 2337, TINUVIN P, GIVSORB UV-13, CYASORB 3638, UVINUL D50, CYASORB UV 24, Preferably, the UV absorbers have certain local absorption maxima between about 280 between about 300 nm to about 360 nm, more preferably between about 315 nm to about 340 as chloroform or methylene chloride. The UV absorbers may have a single local maximum and mixtures thereof.

292, TINUVIN 400, dimethyl succinate with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol, TINUVIN 622; bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate, bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-TINUVIN 770 from Ciba Specialty Chemicals Corporation; dirrethyl succinate with 4-hydroxyhexanediamine, N.N.-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl), CHIMASSORB 2020, also from scavengers. Commercially available examples include, but are not limited to, bis-(1-octyloxyhydroxybenzy] bis-(1,2,2,6-pentamethyl-4-piperidinyl) malonate, TINUVIN 144, TINUVIN piperidiny)) sebacate, TINUVIN 765; and bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate, hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino], CHIMASSORB 944; and 1,6-Without wishing to be bound by any particular theory, it is believed that radical etramethyl(butyl)amino]-a-triazine-2,4-diyl}[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] seavengers, such as hindered amine light stabilizers, function primarily as free radical 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate, TINUVIN 123, n-butyl-(3,5-di-t-butyl-4-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol, CHIMASSORB 119; poly {[6-(1,1,3,3-

特開2002-159596

Ciba Specialty Chemicals Corporation; CYNASORB UV-3581 from Cytee Industries Inc; SANDUVOR 3070 from Clariant Corporation of Charlotte, NC; UVINULS 4049 H and 4030 H from BASF Corporation; bis-(substituted) heteropolycyclicdione, UVINUL 4049 H; N.N'-1,6-hexamediylbis (N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-formamide}, UVINUL 4050 H; dimethyl succinate polymer with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-methyl-1-piperidine ethanol, TINUVIN 622LD; hindered amine; SANDUVOR 3070; 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiyl-pyrrolidin-2,5-dione, CYASORB UV-3581; poly-methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl) piperidinyl] siloxane; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; bis-(1,2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; n-butyl-(3,5-di-t-butyl-4-piperidinyl) sebacate; and mixtures thereof.

Examples of other suitable HALS typically include, but are not limited to, those containing at least one of the following structure:

Without wishing to be bound by any particular theory, it is believed that thermal stabilizers and antioxidants protect polymers against thermo-oxidative degradation. These stabilizers include, but not limited to IRGANOX 245, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1135, IRGANOX 5057, and IRGANOX MD 1024 from Ciba Specialty Chemicals Corporation; CYANOXS 790 and 1791 from Cytec Industries Inc.; SANDOSTAB P-BPQ from Clariant Corporation; UVINUL 2003 AO and 2012 AO from BASF Corporation; tris (monononlyphenyl) phosphite, UVINUL 2003 AO; 1-glyceryl oleate and DL-alpha-tocopherol, UVINUL 2012 AO; triethyleneglycol bis-93-(3'-I-butyl-4'- hydroxy-5'-methyl-phenyl)-propionate, IRGANOX 245; terrakis[3,5-di-f-- butylhydroxyhydro-cinnamate)]-methane, IRGANOX 1010; 3,5-di-f-4hydroxy- hydrocinnamic acid and C7-9-branched alkyl esters, IRGANOX 1135; aryl phosphionite, SANDOSTAB P-EPQ; tris (mono-nonylphenyl) phosphite, NAUGARD P; and mixtures thereof.

(23)

棒開2002-159596

Also suitable as antioxidants include, but are not limited to, many hindered phenols, such as 2,6-di-t-butyl-t-methyl-phenol; 2,6-di-t-butyl-4-nonyl-phenol; 2,2'-methylenc-bis-(4-methyl-phenol); 4,4'-butyl-denc-bis-(2-t-butyl-5-methyl-phenol); 4,4'-butylidenc-bis-(2-t-butyl-5-methyl-phenol); 2,2'-thio-bis(6-t-butyl-4-methyl-phenol); 2,5-di-t-amyl-hydroquinone; polymeric sterically hindered phenol; octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate; tetrakismethylene (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate; 11,1,3-tris-(2'-methyl-4'-hydroxyphenyl) propionate; 11,1,3-tris-(2'-methyl-4'-hydroxyphenyl)-butyl-4-hydroxyphenyl) methyl-cyclohexyl)-papa-cresol; 2,4-dimethyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol; N.N'-hexamethylene bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate; N-phenylborzeneamine; reaction products with 2,4,4-trimethylpontene; and mixtures thereof.

Other suitable antioxidants include hindered phenols with the generic structure:

wherein R_i and R_2 are ℓ -butyl groups, alkyl groups, or oxyalkylenes; phosphites with the generic inveture.

wherein R₁₁ R₂₁ and R₂ are alkyl groups or phenyl groups; thioesters having the generic structure:

ĸ

2

therein R1, R2, R3, and R4 are alkyl groups; and mixtures thereof.

Phosphites, such as tris-(2,4-di-r-butyl-phenyl) phosphite; tris-(2,4-di-r-butyl-phenyl) tosphite plus distearyl-3,3-thiodipropionate (about 3% on phosphite); bis-(2,4-di-r-butyl-enyl) pentaerylthritol-diphosphite; tetrakis-(2,4-di-r-butyl-phenyl) 4,4'-biphenylenc-phosphite; tris-(p-nonylphenyl) phosphite; distodecyl-phenyl-phosphite; distodecyl-phosphite; trilauryl-phosphite; and mixtures thereof, are also suitable titoxidana, as are many thioesters, such as di-lauryl-3,3'-thio-dipropionate; di-stearyl-3,3'-thio-propionate; and mixtures thereof.

Quenchers are light stabilizers able to take over the energy absorbed by the iromophores present in a plastic material and to dispose of it efficiently to prevent degradation, he energy can be dissipated either as heat or as fluorescent or phosphorescent radiation. For irergy transfer to occur from an excited chromophore to the quencher, the latter must have lower ergy states than the donor. Without wishing to be bound by any particular theory, it is lieved that the transfer can proceed according to two general mechanisms. The first process, e long range energy transfer or Forester mechanism, is based on a dipole-dipole interaction and usually observed in the quenching of excited singlet states. The distance between iromophore and quencher may be as large as 5 or 10 nm, provided there is a strong overlap itween the emission spectrum of the chromophore and the absorption spectrum of the quencher. he Forester mechanism has been considered as a possible stabilization mechanism by typical V absorbers with extinction coefficients greater than 10,000 L'mol-1-cm-1. Though quenching f carbonyl compounds through this mechanism has been postulated several times it has not been nown unequivocally.

The second type of process quenchers may operate with is the so-called contact, or silisional, or exchange energy transfer. For an efficient transfer to take place, the distance stween quencher and chromophore must not exceed about 1.5 nm. This means that the abilization that can be achieved will depend on the concentration of the quencher and on the fetime of the excited donor. Considering the longer lifetimes of excited triplet states compared those of singlet states, energy transfer from triplet states is more likely.

Suitable quenchers, include, but are not limited to nickel dibutyldithiocarbamate; thio bis ,2'-[4-(1,1,3,3-tetramethybutyl)-phenyl] nickel-2-ethyl hexanoate; n-butylamine-nickel-2,2'-

27

æ

梅開2002-159596

thio bis(4+-octylphenolate); nickel-bis-[2,2'-thio bis (4-t-octylphenolate)]; and mixtures thereof, all commercially available from Ciba Corporation.

In another embodiment of the present invention, color stabilization of the polyurethane cover compositions is provided by in situ UV absorbers. In this embodiment, these "treactive" UV stabilizers are chemically bound directly to the polymer backbone, usually to one of the prepolymer components. Without being bound by theory, it is believed that attaching the stabilizers in this manner prevents migration of the stabilizers out of the polymer, and therefore increases the length of time for which color stabilization is provided to the polyurethane composition. Preferred in situ UV absorbers include, but are not limited to, piperidine-based composition.

The at least one UV stabilizer should be present in an amount between about 0.1 weight percent and about 6.0 weight percent, more preferably between about 1.0 weight percent to about 5.0 weight percent, and most preferably, between about 3.0 weight percent and about 5.0 weight percent. The HALS, if present, is preferably present in an amount between about 0.01 weight percent and about 3 weight percent and percent and about 2 weight percent and about 1.0 weight percent, and most preferably, between about 0.1 weight percent and about 1.0 weight percent.

In a preferred embodiment, the color stabilizer package comprises at least one UV absorber and at least one HALS. Preferably, the ratio of UV absorber to HALS is between about 1:1 to about 100:1, more preferably between about 7:1 to about 70:1, and most preferably, between about 30:1 to about 60:1.

In an alternative embodiment, the color stabilizer package comprises at least one UV absorber and at least one HALS. Preferably, the ratio of UV absorber to HALS is between about 1:1 to about 50:1, more preferably between about 7:1 to about 50:1, and most preferably, between about 30:1 to about 50:1.

It is well known to one of ordinary skill in the art that the human visual system, which consists of rods that are sensitive to lightness and darkness (white and black, respectively), and cones that respond to color, can be simulated using mathematical models. All existing models derive values from a visible spectrum of a material that can be obtained from a color spectrometer (or colorimeter), that measures the intensity of reflected light (for opaque samples) in the region of the electromagnetic spectrum visible to humans (approximately 400 to 740 nm).

parameter and is represented as an angle ranging from 0° to 360°, where 0° = red, 90° = yellow, larkness or lightness, (black and white) component of a sample. For example, an L* value of 100 is pure white, or completely reflective at all wavelengths, whereas an L* value of 0 is pure The CIBLCh and CIELAB systems are standard color systems well known in the art of slack, or absorbing all wavelengths of light. C*, however, is a measure of chroma (saturation) compositions of the invention. The CIELCh scale separates the "color" of a sample into three CIELAB values which indicate both magnitude and direction of color difference. Therefore, ither the CIELCh or CIELAB systems can be used to measure the color of the polyurethane color and appearance to describe the effective "color" of an object. The differences in color between a reference and a test specimen can easily be expressed in terms of the CIELCh or parameters on a cylindrical polar coordinate system. In the CIELCh system, L^{\star} defines the and is a vector distance from the center (L* axis) of the color space. Hue (h°) is the third 180° = green, and 270° = blue.

less yellow) of the unpainted cover and also inhibit or prevent C* increase over time, the C* rate o maximize the initial L* (towards white) value and inhibit or prevent its decrease towards black of increase, or preferably both, due to exposure to UV radiation, for example. It is also desirable It has been determined that, as an unpainted golf ball cover ages during normal usage due wer time due to exposure to UV or other radiation having a similarly disadvantageous effect on rellow. Thus, for the purposes of this invention, it is desirable to minimize the initial C* value The hue tends to remain near 90° (i.e., yellow), and may drift slightly higher into the greenish o exposure to UV light, the L* values decrease (become darker) and the C* values increase. raveling along a hue angle of 90°, a larger C* value, in this case, can be thought of as more cllow or slightly lower into the reddish yellow. This is a relatively subtle and less visually perceptible change than the increase in chroma, C*. Since the C* increase is essentially he appearance of golf balls.

of less than about 5 and an L. value of greater than about 87, preferably, less than about 4 and an Preferably, the polyurethane composition of the invention should have an initial C* value bout 86. The QUV is a weathering system that contains a UV lamp and is manufactured by Qcomposition of the invention should preferably have a C* value of less than about 20 and an \mathbb{L}^* value of greater than about 86, preferably less than about 15 and an L* value of greater than * value of greater than about 87. After exposure to QUV for I hour, the polyurethane

ል

俸購2002-159596 6

Panel of Cleveland, OH, and modified to secure golf balls for exposure to UV light as would be recognized by one of ordinary skill in the art. The QUY and UV lamp operate as described by ASTM-G53 (now ASTM-G154). After exposure to QUV for 2 hours, the polyurethane composition of the invention should less than about 25 and an L* value of greater than about 83, preferably less than about 23 and an for 4 hours, the polyurethane composition of the invention should preferably have a C^* value of preferably less than about 20 and an L* value of greater than about 85. After exposure to QUV preferably have a C* value of less than about 25 and an L* value of greater than about 85, L* value of greater than about 83.

preferably has a ΔL^* value of greater than about -7 and an ΔC^* value of less than about 26, more ΔC^* and ΔL^* , respectively, can also be measured as a function of time. After exposure to ${
m QUV}$ for 1 hour, the polyurethane composition of the invention preferably has a ΔL^* value of greater The change in the C* and L* values of the polyurethane compositions of the invention, value of less than about 22, more preferably less than about 15, and most preferably, less than than about -4 and an AC* value of less than about 22, more preferably less than about 15, and about 13. After exposure to QUV for 4 hours, the polyurethane composition of the invention composition of the invention preferably has a ΔL^* value of greater than about $\mathcal A$ and an ΔC^* most proferably less than about 12. After exposure to QUV for 2 hours, the polyurethane preferably less than about 20, and most preferably less than about 18.

cover layer, and an outer cover layer. The cover thickness should be at least about 0.02 inches. In one embodiment, the invention is a multilayer golf ball that includes a core, an inner more preferably from about 0.02 to about 0.08 inches. Most preferably, the thickness is from Preferably, the outer cover layer has a thickness of between about 0.02 and about 0.1 inches, about 0.03 to 0.05 inches.

polyurchane material. In particular, the material of the outer cover layer should have a material hardness, as measured by ASTM D2240-00, of less than about 80 Shore D, preferably less than about 70 Shore D, more preferably less than about 60 Shore D, and most preferably from about As discussed herein, the outer cover layer is preferably formed from a relatively soft 20 Shore C to about 55 Shore D.

material available to one of ordinary skill in the art, including the polyurethane composition of The inner cover layer of the present invention, when included, may be formed of any

Shore D, and most preferably about 60 Shore D to about 70 Shore D. The thickness of the inner material. Proferably, the material of the inner cover layer has a material hardness, as measured inches to about 0.08 inches, more preferably from about 0.02 inches to about 0.06 inches, and the present invention, but it is preferably formed from a hard, high flexural modulus, resilient by ASTM D2240-00, of about 20 to about 80 Shore D, more preferably about 40 to about 70 cover layer will typically be less than about 0.1 inches, but preferably ranges from about 0.01 most preferably from about 0.03 to about 0.04 inches.

(greater than about 60 Shore D), high flexural modulus (greater than about 55,000 psi) restlient materials. Preferably, the optional inner cover layers have a material hardness of at least about The optional inner cover layer may be formed from a wide variety of relatively hard 65 Shore D and more preferably, between about 65 to about 75 Shore D.

resins and blends thereof. These ionomers can be obtained by providing a cross metallic bond to component includes E/X/Y copolymers where E is ethylene, X is a softening comonomer such as east about 16 to 20) weight percent of the polymer, wherein the acid moiety is neutralized about sorylate, ethylone/acrylic acid/iso-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/n-butyl methacrylate, about 20), weight percent of the polymer, and Y is acrylic or methacrylic acid present in about 5 to 90% (preferably at Icast about 40%, most preferably at least about 60%) by a eation such as arrylate or methacrylate present in 0 to about 50 (preferably 0 to about 25, most preferably 0 to ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl methacrylate, and to 35 (preferably at least about 16, more preferably at least about 16 to 35, most preferably at outyl acrylate, ethylcne/methacrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/iso-butyl unsaturated mono- or di-carboxylic acids having 3 to 12 carbon atoms and esters thereof (the copolymers include ethylene/acrylic acid, ethylene/methacrylic acid, ethylene/acrylic acid/nithium, sodium, potassium, magnesium, calcium, barium, lead, tin, zinc, or aluminum, or a Among the preferred inner cover materials are hard, high flexural modulus ionomer polymer contains about 1 to 50% by weight of the unsaturated mono- or di-carboxylic acid and/or ester thereof). More particularly, such acid-containing ethylene copolymer ionomer ethylene/acrylic acid/n-butyl methacrylate. Preferred acid-containing ethylene copolymers polymers of mono-olefin with at least one member selected from the group consisting of combination of such cations, to form an ionomer. Exemplary acid-containing ethylene ethylene/acrylic acid/methyl methacrylate, ethylene/acrylic acid/methyl acrylate,

butyl acrylate, ethylene/(moth)acrylic acid/ethyl acrylate, and ethylene/(meth)acrylic acid/methyl ethylene/acrylic acid/methyl acrylate copolymers. The most preferred acid-containing ethylene copolymers are ethylenc/methacrylic acid, ethylene/acrylic acid, ethylene/(meth)acrylic acidmacrylate, ethylene/acrylic acid/n-butyl acrylate, ethylene/methacrylic acid/methyl acrylate and acrylate copolymers. Such ionomer resins are commercially available, for example, from E.I. include ethytene/methacrylic acid, ethylenc/acrylic acid, ethylene/methacrylic acid/n-butyl DuPont de Nemours and Co. under the tradename SURLYN, and from Exxon under the tradename IOTEK. Some particularly suitable SURLYNS include SURLYN 8140 and SURL YN 8546, each of which has a methacrylic acid content of about 19%.

suitable inner cover materials include thermoplastic or thermoset polyurethanes, thermoplastic or dynamically vulcanized elastomer, a functionalized styrene-butadiene clastomer, a metallocene modulus, resilient material known to one of ordinary skill in the art that is compatible with the other materials of the golf ball may be employed as the inner cover layer. Examples of other Instead, the present invention contemplates that virtually any relatively hard, high flexural The materials for the inner cover layer, however, are not limited to ionomer resins. thermoset polyetheresters or polyetheramides, thermoplastic or thermoset polyester, a polymer, or blends thereof.

available from DwPont under the tradename HYTREL. Suitable thermoplastic polyctheramides polyamides, polyurcas, epoxies, wethane ionomers, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, include materials which are available from Elf-Atochem under the tradename PEBAX. Other polysulfones, and thermoplastic and thermoset polyurethanes, and combinations thereof. Suitable thermoplastic polyetheresters include materials which are commercially suitable materials for the inner cover layer include polycarbonates, polyimides, nylons,

Thread with various material properties, dimensions, cross-sectional shapes, and methods of manufacturing the thread may be used for any wound layer present in the ball. The material properties of the thread that can be varied include ultimate or maximum elongation and tensile polymers include polyether urea, such as LYCRA, polyester urea, polyester block copolymors, poly(ethylene terophthalate), such as DACRON, poly(p-phenylene terophthalamide), such as modulus. For example, the thread may be formed from fiber, glass, carbon, or a variety of polymeric materials, including the polymer composition of the present invention. Suitable such as HYTREL, isotactic-poly(propylene), polyethylene, polyamide, polyketone,

bout 60% of a blend of two synthetic cis-1,4 polyisoprene rubbers, and about less than 40% of a nd dodecanedicarboxylic acid, such as QUIANA, all of which are commercially available from bread types due to the difficulty in placing such threads under tension when being wound about CEVLAR, poly(acrylonitrile), such as ORLON, copolymers of diaminodicyclohexylmethane huPont. Other suitable thread materials include cis-polyisoprene rubber, preferably at least irreads are elastomeric, while graphite thread tends to be less preferred than other available atural rubber. It is preferred that the synthetic cis-1,4 polyisoprene rubbers have a cis-1,4 ontent of at least 90%, however, the cis-1,4 contents may vary for each rubber. Preferred

In a particularly preferred embodiment of the present invention, the core is a large, solid ore, having a compression of less than about 80. A large core, as used herein, is defined as laying a diameter of at least about 1.500 inches.

gent, a filler, and a co-crosslinking or initiator agent. The base rubber typically includes natural east 40%. If desired, the polybutadiene can also be mixed with other clastomers known in the The materials for solid cores include compositions having a base rubber, a crosslinking ir synthetic rubbers. A preferred base rubber is 1,4-polybutadiene having a cis- structure of at rt such as natural rubber, polyisoprene rubber and/or styrenc-butadiene rubber in order to nodify the properties of the core.

limethacrylates, and monomethacrylates, or a mixture thereof, wherein the metal is, for example, The crosslinking agent preferably includes a metal salt of an unsaturated fatty acid such s a zinc salt or a magnesium salt of an unsaturated fatty acid having 3 to 8 carbon atoms, such is acrylic or methacrylic acid. Suitable cross linking agents include metal sait diacrylates, nagnesium, calcium, zinc, aluminum, sodium, lithium, or nickel, or a mixture thereof.

The initiator agent can be any known polymerization initiator which decomposes during he cure cycle. Suitable initiators include peroxide compounds, such as dicumyl peroxide, 1,1ii(r-butylperoxy) 3,3,5-trimethyl cyclohexane, a-a' bis (r-butylperoxy) diisopropylbenzene, 2,5imethyl-2,5 di(/-butylperoxy) hexane, di-t-butyl peroxide, or mixtures thereof.

Zinc oxide may be used in combination with, or be replaced by, about 5 to 50 pph of calcium The core may include about 5 to 50 pph of ZnO in a diacrylate-peroxide core system. xide in a diacrylate-peroxide system to provide a suitable core composition.

H

容属2002-159596

illers described herein with respect to the cover or intermediate layers are also suitable for use in carbonate, regrind (recycled core material ground to 30 mesh particle) and the like. Any of the As used herein, the term "filler" in connection with the core includes any compound or typically includes materials such as zinc oxide, barium sulfate, silica, calcium carbonale, zinc composition that can be used to vary the density and other properties of the core. Fillers preparing such solid core formulations.

sealed and typically frozen to make the core a solid mass. The windings for either type of center filled center is typically a thin-walled sphere made from a thermoplastic or a thermoset material homogenous mass of a resilient material such as polybutadiene or a natural rubber. The liquidare typically provided by an clastic thread that is stretched and wound about the center and any In one embodiment of the present invention, the core includes a center which is liquidinto which a liquid such as com syrup is injected by means of a needle. The sphere is then filled or solid, around which an clastic thread is wound. The solid center is typically a other intermediate layers to a desired thickness.

layer(s) or windings, together with the inner cover layer of the golf balls of the present invention, is about 1.51 inches to about 1.64 inches, preferably about 1.59 inches to about 1.63 inches, and The overall outer diameter of the core, including the center and any intermediate mentle most preferably from about 1.60 inches to about 1.62 inches.

inches to about 1.760 inches. The most preferred diameter is about 1.680 inches to about 1.740 The present multilayer golf ball can have an overall diameter of any size. Although the maximum diameter. Thus, the preferred diameter of the golf ball of the present invention is about 1.680 inches to about 1.800 inches. The more preferred diameter is from about 1.680 competition golf ball to at least 1.680 inches in diameter, there is no specification as to the United States Golf Association ("USGA") specifications require the minimum size of a

conventional process employed in the golf ball art. For example, the solid centers can be either invention can be produced through any means. The optional inner cover layer and any mantle The core and inner cover of the golf balls of the present invention can be made by any injection or compression molded. Similarly, the wound centers employed in the present layer(s) can then subsequently be injection or compression molded about the core.

7

特別2002-159596

he preferred thinness (preferably less than about 0.05 inches), however, it is difficult to form the The outer cover layer of the present invention may be formed by any process available to hose of ordinary skill in the art, such as by injection molding or compression molding. Due to naterials. These conventional ball molding processes are not capable of easily applying such compression molding techniques ordinarily employed in the golf ball art for applying cover outer cover layers of the ball of the present invention using conventional injection or hin outer cover layers over a solid spherical surface. Accordingly, it has been found by the present invention that the use of a castable, reactive on golf balls. Specifically, it has been found that castable, reactive liquids, which react to form a naterial, which is applied in a fluid form, makes it possible to obtain very thin outer cover layers rethane elastomer material according to the invention, provide desirable, very thin, outer cover

spin coating, or flow coating methods which are well known in the art. An example of a suitable applied over the inner core using a variety of application techniques such as spraying, dipping, The castable, reactive liquid employed to form the urethane elastomer material can be coating technique is that which is disclosed in U.S. Patent No. 5,733,428, filed May 2, 1995, lisclosure of which is hereby incorporated herein in its entirety by express reference thereto. antitled "Method And Apparatus For Forming Polyurethane Cover On A Golf Ball", the

into one half and closing the mold can be properly timed for accomplishing centering of the core polyurethane components in each of a pair of mold halves. It is important that the viscosity be neasured over time, so that the subsequent steps of filling each mold half, introducing the core The cover is proferably formed around the coated core by mixing and introducing the over halves fusion and improving overall uniformity and concentricity. A suitable viscosity ange of the curing prethane mix for introducing cores into the mold halves is typically about 2,000 cP to about 30,000 cP, with the preferred range of about 8,000 cP to about 15,000 cP.

using pins moving into holes in each mold. After the reacting materials have resided in top mold To start the cover formation, mixing of the prepolymer and curative can be accomplished. typically in motorized mixer including a mixing head, by feeding through lines metered amounts of curative and prepolymer. Top preheated mold halves can be filled and placed in fixture units gelling reacting mixture. At a later time, a bottom mold half or a series of bottom mold halves halves for about 50 to about 80 seconds, a core can be lowered at a controlled speed into the

3

when diols and secondary amines are used as curing agents, the resulting elastomers can further having sunilar mixture amounts can be introduced into the cavity. In a preferred embodiment, be processed by injection molding.

also each disclose suitable molding techniques that may be utilized to apply the castable reactive liquids employed in the present invention. The disclosures of each these patents are also hereby however, that the methods of the invention are not limited to the use of the techniques described mated with other mold halves which, at an appropriate earlier time, have had a selected quantity Upon location of the coated core in the halves of the mold after gelling for about 50 to about 80 Similarly, U.S. Patent No. 5,006,297 to Brown et al. and U.S. Patent No. 5,334,673 to Wu both A ball cup can hold the bail core through reduced hose pressure or even partial vacuum. solidified cover half thereon, can then be removed from the centering fixture unit, inverted and of reacting polyurcthane prepolymer and curing agent introduced therein to commence gelling. incorporated herein in their entirety by express reference thereto. It should be understood, seconds, the vacuum can be released to release the core. The mold halves, with core and

club components (i.c., shafts, hosels, and grips); golf club vibration damping devices; golf gloves Examples of golf equipment include, but are not limited to, golf clubs (i.e., putters, drivers, irons, and wedges) and club attachments, additions, or modifications, such as striking face inserts; golf shoes and associated components (i.e., soles, footbeds and spike soeket spines, heel counters, toe 'puffs," uppers, midsoles, outsoles, liners, and plastic golf spikes); golf bags and their associated and portions thereof, such as glove liners, securing methods, patches, and reinforcements; golf In another embodiment of the present invention, golf equipment and/or components associated with and/or a part of golf equipment comprise the polyurethane composition. framework, support legs, and stands; and any portion of the above items.

polyuredrane composition, polyurethane(polyurea blend, or polyurea and polyurethane ionomer In one particular embodiment of the present invention, the cover comprises the compositions.

The terria "about," as used herein in connection with one or more numbers or numerical ranges, should be understood to refer to all such numbers, including all numbers in a range.

As used herein, the term "ATTI compression" is defined as the deflection of an object or naterial relative to the deflection of a calibrated spring, as measured with an Atti Compression eferring to the compression of a core, it is preferred to use a compressive load measurement. Jauge, that is commercially available from Atti Enginecring Corp. of Union City, NJ. ATTI compression is typically used to measure the compression of a golf ball. However, when

EXAMPLES

The following example is provided for illustrative purposes only and is not to be construed as limiting the scope of the invention in any manner. 3xample 1: Comparison of Conventional Polymethane Golf Ball Covers Versus a Polymethane Cover Produced According to the Invention.

olvenediamine and 3,5-dimethylthio-2,6-folucnediamine curatives. The golf balls were prepared and 3,5-dimethylthio-2,6-toluenediamine curatives (Ethacure 300), and UV stabilizers TINUVIN to lytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), a mixture of 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine enter, a wound layer, and a polyurethane cover. The first golf ball (Formulation 1"), prepared 571 and TINUVIN 765. The second golf hall ("Formulation II") has a cover layer formed of a resent invention including a reaction product of 4,4'-diphenylmethane disocyanate ("MDI"), olyurethane composition including a reaction product of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate according to the invention, has a cover layer formed of the polyurethane composition of the Two identically-constructed golf balls were prepared, each including a liquid-filled "MDI"), polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), a mixture of 3,5-dimethylthio-2,4according to the golf ball formation methods described in U.S. Patent Nos. 5,733,428 and 5,888,437, which are incorporated in their entirety herein by reference.

8

特開2002-159596

TABLE 1: Formulations

Materiais	Formulation I	Formulation II
MDI - PTMBG Prepölymer	1 eq.	l eq.
ETHACURE 300 ²	0.95 eq.	0.95 eq.
TINUVIN 571 ³	4.5 wt, %	1
TINUVIN 765	0.1 wt.%	1
Color Dispersion ⁵	3.5 %	3.5 %

sn MDI-based PTMEG prepolymer at 6.0% NCO, manutachired by Polyuretha

Isomers of 3,5-dimethythio-2,4-toluenediamine and 3,5-dimethylthio-2,6-toluenediamine curatives,

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6- dodecylphenol.

bis (1,2.2.6.6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebesate, bis-(1,2.2.6.6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebasate.
 A. 77% pigment blend in polyether triol, manufactured by Harvick Chemical Manufacturing Corporation of Akron, OH.

and 4 hours. One ball of each type was left unexposed to UV for use as a control. The QUV was various polyurethane covers were taken prior to exposure to UV radiation and at intervals of $1,2,\,$ initially set to the beginning of a UV-on cycle. The weatherometer was then set to cycle with the available golf balls having conventional polyurethane covers, Callaway Red, Callaway Blue, and The goif balls having covers formed of Formulations I and II, along with commercially and were exposed as described by ASTM-G53. Colonimeter measurements of the color of the the Maxfli Revolution, were exposed to UV light, as described below. Three samples of each ball type were placed under a UV light ("QUV") manufactured by Q-Panel of Cleveland, OH, observation and colorimeter measurement using a Macbeth 7000A Color-Eye, commercially following conditions: air temperature of 60°C with the UV-340a lamps on, controlled at an available from GretagMacbeth of New Windsor, NY. The large, 1-inch port was used in specular and UV-included mode. The average of two D65/10° illuminant measurements irradiance power of 1.00 W/m²/nm. The golf balls were removed, as noted above, for reported for each ball below in Table 2.

TABLE 2: C* and L* Measurements

	Initial	Initial Color	-	1-hr QUV	2-hr	2-hr QUV	4-hr QUV	δΩΛ
Ball	ť	L*	ť	* 1	ţ,	L*	ర్	* 1
Formulation 1	3.8	3.8 91.7 14.3	14.3	87.9	16.2	16.2 87.8	21.2	85.9
Callaway® Red	7.7	7.7 91.3 31.9 81.7	31.9	81.7	40.5	40.5 77.9 35.3	35.3	74.8
Fоспиlation II	5.5	5.5 91.7 35.6	35.6	84.1	38.7	38.7 81.7 42.1	42.1	75.4
Maxfii [⊕] Revolution	10.7	10.7 92.4 38.1	38.1	83.5	34.1	83.5 34.1 85.1 42.4	42.4	79.5
Callaway [®] Bluc	5.3	5.3 93.1 40.3	40.3		33.1	80.0 33.1 79.7	37.2	74.5

As discussed above, it is desirable to minimize C* values (less "yellowing") and maximize L* values (more white). Table I above clearly shows that the golf ball cover of the present invention, Formulation I, has the lowest measured C* values (initial and final) and the highest measured L* values (final) after exposure to UV radiation. These results indicate that the color of the Formulation I polyurethane composition is "whiter" (less yellow/brown) than conventional polyurethane cover compositions. The C* color differences, most responsible for the "yellowing" and/or "browning" of the polyurethane compositions, are shown graphically

in Figure 1.

(67)

特購2002-159596

The difference between conventional polyurethane covers and the polyurethane cover of the present invention is presented in Table 3 below.

TABLE 3: Color Difference v. Formulation I

	Initial	Initial Color	1-hr	1-hr QUV	2-hr QUV	QUV	4-hr QUV	QUV
Ball	, ,	Γ.	ΔΔ*	ΔL*	L* AC* AL* AC*	ΔL*	AL* AC* AL*	ΔĽ*
Callaway® Red	7.7	91.3	17.6	-6.2	91.3 17.6 -6.2 24.3 -9.9 14.1 -11.1	-9.9	14.1	÷11.1
Formulation II	5.5	91.7	21.3	-3.8	5.5 91.7 21.3 -3.8 22.5 -6.1 20.9 -10.5	-6.1	20.9	-10.5
Maxfii [®] Revolution	10.7	92.4	23.8	-4.4	10.7 92.4 23.8 -4.4 17.9	-2.7	-2.7 21.2 -6.4	-6.4
Callaway [®] Blue	5.3	93.1	26.0	-7.9	5.3 93.1 26.0 -7.9 16.9 -8.1 16.0 -11.4	-8.1	16.0	-11.4

Also very important is the relative color when compared to the initial color of the ball. The data in Table 3 are the change in color, as measured at discrete time intervals, compared to the golf ball cover of the invention. Table 3 above clearly demonstrates that the color stabilization provided by the UV absorber and light stabilizar used in Formulation I resulted in surprising and unexpected improvement in color stabilization against UV light.

One of ordinary skill in the art would recognize that it is not only important to have a polyurethane composition that remains similar to the initial color, but one that also had excellent initial color to begin with. The initial C* and L* values, shown in both Tables 2 and 3, demonstrate the improvement shown by the polyurethane cover of the present invention. Another important and desirable aspect in addition to good initial color is color stability as a function of time. One skilled in the art would be aware that a polyurethane composition that had good initial color but quickly darkened and yellowed upon exposure to UV light would be undesirable.

Table 4 below shows that Formulation I of the invention not only has excellent initial color (low C* and high L*), but that it also surprisingly and unexpectedly exhibits color change at a slower rate than other commercially-evailable polyurcthane-covered golf balls.

TABLE 4: Change in Color v. Initial Color

•	Initial Color	Color	1-hr	1-hr QUV	2-hr QUV	ληλ	4-hr	4-hr QUV
Ball	, 0	•1	∆C*	ΔC* ΔL*		ΔC* ΔL*	*2V	γTγ.
Formulation I	3.8	7.16		10.5 -3.8	12.4		-3.9 17.4	-5.8
Callaway® Red	7.7	91.3	91.3 24.2	-9.6	32.8	32.8 -13.4 27.6	27.6	-16.5
Maxfli® Revolution	10.7	10.7 92.4 27.4		6.8-	23.4	-7.3	-7.3 31.7	-12.9
Formulation 11	5.5	90.3		30.1 -6.2	33.2	-8.6	-8.6 36.6	-14.9
Callaway® Blue	5.3		35.0	93.1 35.0 -13.1	27.8	27.8 -13.4 31.9	31.9	-18.6

stabilizing package), and for three other commercially-available polyurethane-covered golf balls. graphically depicts the change in C^* color, ΔC^* , measured at three time intervals, for Pormulation I (the present invention), Formulation II (containing no color Figure 2

69

A third cover formulation was made and comprises PMS 1088 (MDI/PTMEG 2000 based prepolymer) cured with ETHACURE 300 + 3.5% HCC-19584 (white dispersion) + 6.0% Glysorb UV-1(UV absorber)+0.1% Timuvin 765(HALS) ("Formulation 3").

The QUV was performed per ASTM G 154-00a with the same conditions, sample holders was excluded. The ASTM £313-73 (D 1925) Yellow Index is reported below. The L*, a*, b*, inch diameter port was used. UV light was included as above, however the specular component and sample preparation as above. The color was measured as described above except that a ${\cal H}$ would be aware that CIELAB is a different color system and does not contain the chromaticity component is separated into + b* and -b* (yellow and blue, respectively) and +a* and -a* (red and ΔE^* values reported below are from the CIELAB system. One of ordinary skill in the art (C*) and hue (H*) values present in the CIELCh system. In the CIELAB system, the color and green, respectively).

The various CIELAB color system values were measured for a variety of golf balls and are presented in Table 5 below.

TABLE 5: Initial Color Values

			101	
Ball	×	*1	*8	*
Formulation 3	1.9	90.0	-3.3	-1.7
Formulation 1	3.9	90.3	-4.0	-0.3
Maxfii Revolution	25.5	92.0	1.1	8.6
Callaway Red	18.6	205	-1.6	6'9
Callaway Blue	12.5	95.3	-1.8	3.5
Formulation 2	-:-	90.0	3.0	-2.2
ΔE* is the total color change	r change	,		

 $\Delta E^* =$ the square root of: $\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}$

The CIELAB color system values were then measured at different time intervals and compared to their original values. These data are presented below in Table 6.

TABLE 6: Color Values Change as a Function of Time

_							_
	4.54	24.6	22.3	44.6	34.4	97.0	40.1
	,q	27.8	21.4	40.4	19.4	ž	42.9
4-hr 007	.20	0.2	6.8	7,4	1.5	1.0	1:3
•	۵Ľ*	-6.5	6.3	+7.4	-15.8	61.	-21.1
	λV	41.7	37,9	68.3	\$7.8	60.4	85.9
	AB*	19.5	18.5	39.0	34.9	33.9	45.9
	.07	18.6	17.9	16.4	32.1	30.5	41.5
*Irouv	41	•1.2	-0.3	3.6	9:9	5.2	8.5
_	AL.	4.5	-4.6	-12.3	-11.9	-13.8	971-
	ÁΨ	32.0	31.1	98.0	57.2	C 69	79.1
	.9V	9'51	14.7	36.1	28.8	31.9	40.9
	40.	14.2	14.2	34.8	26.9	0.00	38.4
201	, a φ	-[.5	-0.6	6,9	2.3	2.2	4.8
-	ąŗ.	-)	-3.5	5.6-	1:01-	-10.7	-134
	ΑV	243	24.8	\$1.9	650	£.64	69.3
		(u, u	u,pu	Ti Julion	ń.	way	alin 2

The invention described and claimed harein is not to be limited in scope by the specific embodiments herein disclosed, since these embodiments are intended solely as illustrations of shown and described herein will become apparent to those of ordinary skill in the art from the several aspects of the invention. Any equivalent embodiments are intended to be within the scope of this invention. Indeed, various modifications of the invention in addition to those foregoing description. Such modifications are also intended to fall within the scope of the appended claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 graphically shows the C* color differences, most responsible for the "yellowing" and/or "browning" of the polyurethane compositions.

three time intervals, for Formulation I (the present invention), Formulation II Figure 2 graphically depicts the change in C^* color, ΔC^* , measured at (containing no color stabilizing package), and for three other commerciallyavailable polyurethane-covered golf balls.

5

Ê

特別2002-159596

THE CLAIMS

What is claimed is:

- A golf ball comprising a center, a cover, and, optionally, at least one intermediate layer disposed between the center and the cover, wherein the cover is formed from a polyurethane composition, or a reaction product thereof, comprising:
- at least one polyol;
- at least one polyisocyanate;
- at feast one curing agent; and
- at least one color stabilizer;

wherein the color stabilizer is present in an amount sufficient to provide a AC* of less than about 22 upon exposure to UV light over a timeframe of 1 hour.

- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 80 Short D, a flexural modulus of less than about 100,000 psi, a dimple coverage of greater than about 60% and an ATTI compression of less than about 120. ۲į
- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 70 Shore D, a flexural modulus of less than about 75,000 psi, a dimple coverage of greater than about 65% and an ATTI compression of less than about 100. mi
- The golf ball of claim 1, wherein the cover has at least one of a material hardness of less than about 60 Shore D, a flexural modulus of less than about 60,000 psi, a dimple coverage of greater than about 70% and an ATTI compression of less than about 90.
- radical scavengers, hindered amine light stabilizers, thernal stabilizers, antioxidants, quenchers, The golf ball of claim 1, wherein the color stabilizer comprises UV absorbers, hydroperoxide decomposers, fillers, and combinations thereof.

8

8

- The golf ball of claim 5, wherein the color stabilizer comprises a UV absorber, ight stabilizer, or a combination thereof.
- 7. The golf ball of claim 6, wherein the UV absorber comprises triazines, enzoxazinones, benzotriazoles, benzophenones, benzoates, formarnidines, innamates/propenoates, aromatic propanediones, benzimidazoles, cycloaliphatic ketones, ormanilides, cyanoacrylates, benzopyranones, and mixtures thereof.
- 8. The golf ball of claim 6, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 0.1 weight percent and about 6.0 weight percent.
- The golf ball of claim 8, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 1.0 weight % to about 5.0 weight %.
- 10. The golf ball of claim 9, wherein the UV absorber is present in an amount etween about 3.0 weight % and about 5.0 weight %.
- 11. The golf ball of claim 6, wherein the light stabilizer comprises bis-(substituted) eteropolycyclicdione; N,N'-1,6-hexanediylbis {N'-(2,2,6,6-tettamethyl-4-piperidinyl}-ormanide}; dimethyl succinate polymer with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-methyl-1-piperidine thanol; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) sebacate; hindered amine; 3-dodecyl-1-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl] siloxane; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) siloxane; bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(1,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-sebacate; bis-(1,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) and anomate; bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate; compounds containing at least one of he following structure:

nd mixtures thereof.

\$

- 12. The golfball of claim 11, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0,01 weight % and about 3 weight %.
- 13. The golf ball of claim 12, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0.05 weight % and about 2 weight %.
- 14. The golf ball of claim 13, wherein the light stabilizer is present in an amount between about 0.1 weight % and about 1.0 weight %.
- diphenylmethane diisocyanate; polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; carbodiimide-modified liquid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; carbodiimide-modified liquid 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; polymeric 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate; p-phenylene diisocyanate; p-phenylene diisocyanate; asphroromediisocyanate; toluene diisocyanate; aphthalene diisocyanate; xylene diisocyanate; p-tetramethylxylene diisocyanate; m-tetramethylxylene diisocyanate; ethylene diisocyanate; propylene-1,2-diisocyanate; ne-tetramethylxylene-1,4-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; tolohexylene-diisocyanate; cyclohexyl diisocyanate; cyclohexylene-1,12-diisocyanate; cyclohutane-1,3-diisocyanate; cyclohexane-1,3-diisocyanate; cyclohexylene diisocyanate; cyclohexylene diisocyanate; cyclohexylene diisocyanate; socyanate; tetracene diisocyanate; and mixtures thereof, tetracene diisocyanate; and mixtures thereof.
- The golf ball of claim 1, wherein the curing agent comprises a polyamine or a lyol.
- 17. The golf hall of claim 1, wherein the curing agent comprises at least one aromatic polyamine.
- 18. The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has an imital C*value of less than about 5 and an L*value of greater than about 87.

特別2002→159596

₹

作開2002-159596

- The golf ball of claim 18, wherein the polyurethane composition has an initial C* . Ine of less than about 4 and an L* value of greater than about 87. 9.
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a \mathbb{C}^* value of ss than about 20 and an L* value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 hour. 20.
- The golf ball of elaim 20, wherein the polyurethane composition has a C* value less than about 15 and an L* value of greater than about 86 after exposure to UV light for 1 21. Ĕ
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a C* value of ss than about 25 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 22.
- The golf ball of claim 22, wherein the polyurethane composition has a C* value fless than about 20 and an L* value of greater than about 85 after exposure to UV light for 2 33 ours.
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a C* value of ,ss than about 25 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 4 ours.
- The golf ball of claim 24, wherein the polyurethane composition has a C* value fless than about 23 and an L* value of greater than about 83 after exposure to UV light for 4 $\,$ 53 ours.
- if greater than about -4 and an ΔC^* value of less than about 22.0 after exposure to UV light for The golf ball of claim 1, wherein the polyurchane composition has a ΔL^{\star} value bout 1 hour. 59
- The golf ball of claim 26, wherein AC* is less than about 15. 27.

The golf ball of claim 27, wherein ∆C* is less than about 12.

9

- <u>58</u>
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a ΔL^* value of greater than about 4 and an AC* value of less than about 22 after exposure to UV light for about 2 hours
- The golf ball of claim 29, wherein AC* is less than about 15. 8
- The golf ball of claim 30, wherein AC* is less than about 13. ≅
- The golf ball of claim 1, wherein the polyurethane composition has a ΔL^* value of greater than about -7 and an ΔC^* value of less than about 26 after exposure to UV light for about 4 hours. 섥
- The golf ball of claim 32, wherein AC* is less than about 18.
- The golf ball of elaim 1, wherein the cover comprises at least an inner cover layer and an outer cover layer comprising the polyurethane composition that is disposed about the inner cover layer. 34.
- The golf ball of claim 1, wherein the cover is at least about 0.02 inches thick, the cover has a material hardness of less than about 80 Shore D, or both.
- The golf ball of claim 1, wherein a paint layer that is substantially free of UV absorber and light stabilizer is disposed about the cover.
- The golf ball of claim 1, wherein the at least one UV absorber and the at least one light stabilizer have a ratio of about 1:1 to about 100:1.

47

(80)

特開2002-159596

URETHANE BLASTOMERS WITH IMPROVED COLOR STABILITY

ABSTRACT

A golf ball including a center, a cover, and, optionally, at least one intermediate yer disposed between the center and the cover, wherein the cover is formed from a olyurethane composition, or a reaction product thereof, including at least one polyol; at least re polyisocyanate; at least one curing agent; and at least one color stabilizer; wherein the color abilizer is present in an amount sufficient to provide a ΔC^* of less than about 22 upon exposure .UV light over a timeframe of 1 hour.

27 頁) (原文第人

(11)特許出願公開器号	ORCRCI — 7007至上	(P2002-159596A)	(43)公陽日 平成14年6月4日(2002.8.4)
(12) 公開特許公報(4)			*)
本国特許庁 (JP)			

ģ	のでは、	FI	(作業)・十二十二
3B 37/00		A63B 37/00	L 4J002
31/12		37/12	
45/00		45/00	щ
8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
	装査機 次 右	糖水項の数20 OL 外国無出数 (全 80 頁)	(全 80 頁) 規模頁に統<

国務中	(%#2001 —345375(P2001 —345375)	(71) 出國人 390023583	390023593
			アクシュネット カンパニー
無日	平成13年10月5日(2001.10.5)		ACUSHNET COMPANY
			アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
先権主張番号	売権主職番号 60/238123		02719 フェアヘイヴン ブリッジ スト
1000	平成12年10月6日(2000.10.6)		U-1-333
先権主張国	米国 (COS)	(72) 発明者	(73)発明者 デイヴィッド エイ・パルペット
先權主張聯步	09/861909		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
花田	平成13年5月21日(2001, 5, 21)		GZ118 ポストン イースト スプリング
光緒主義国	(1.3) 題米		フィールド ストリート 45
		(74)代理人	(74) 代理人 100059959
			井理士 中村 铭 (外9名)

色安定性が収食されたウレタンエラストマー **西明の名称**]

色安定性が改良されたウレダンエラストマー 5.ゴルフボールを提供すること。 f段】 本発明は、センター、カバー、及び任意 ノターとカバーの間に配置された少なくとも一つ **雷を含むゴルフボールに関する。数カバーは、少** ート:少なくとも一つの硬化剤:及び少なくとも **当安定剤を含むポリウレタン組成物、又はその反 紋物から形成されており、ここで、骸色安定補が** 5ーンのボリオール:少なくとも一つのポリイン

一つの糖様において、カベーは、約80より小 ョアD硬度、約689. 54Pa (100, 000p り小さい曲げモジュラス、約60%より大きいデ レカバレッジ及び約120より小さいATT1氏 2.2より小さいAC*を生じるのに十分な量で存

のタイムフレームにわたって UV光を照射した場

常服のボッシンタンのC。個に対する例会 1のC・論



ON WYBY キャラウェイ ブルー

(特許諸米の衛用)

なくとも一つの色安定剤:ここで、数色安定剤が1時間 のタイムフレームにわたってUV光を照射した場合に約 →とカバーの間に配置された少なくとも一つの中間層を 含むゴルフボールであって、核カバーが以下を含むポリ ウレケン組成物、又はその反応性生成物から形成されて おり:少なくとも―このポリオール;少なくとも…この ポリインシアナート;少なヘとも一つの硬化剤,及び少 【讃求項1】 センター、カパー、及び任意に、センタ 22より小さい A C*を生じるのに十分な量で存在す

度、約689. 5MPa (100. 000psi) より小さい 曲げモジュラス、約60%より大きいディンブルカバレ ッジ及び約120より小さいATTI圧縮の少なくとも [請求項2] 約80ショアD硬度より小さい材料硬 一つをカバーが有する、鯖水項1に配載のゴルフボー る、ゴルフボール。

植、消光柏、ヒドロペルオキツド分解剤、充填剤、及び 度、約517. 1MPa (75, 000psi) より小さい歯 剤、立体障害のあるアミン光安定剤、熱安定剤、抗酸化 げモジュラス、約65%より大きいディングルカパレッ シ及び約100より小さいATTI圧縮の少なくとも一 度、約413.7MPa (60,000psl) より小さい曲 げポジュラス、約10%より大きいディングルカバレッ ジ及び約90より小さいATT1圧縮の少なくとも一つ これらの組み合わせを含む、請求項1に記載のゴルフボ つをカバーが有する、請求項1に記載のゴルフボール。 色安定剤がUV吸収剤、ラジカル補足 【請求項3】 約70ショアロ硬度より小さい材料硬 【諸求項4】 約60ショアロ硬度より小さい材料硬 をカバーが有する、請求項1に記載のゴルフボール。

色安定剤がロV吸収剤、光安定剤、又は これらの組み合わせを含む、酵水項5に記載のゴルフボ [請求項6]

【酵水項7】 UV吸収剤がトリアジン、ベンンキサジ ノン、ペングトリアゾール、ペングフェノン、ペングエ ト、芳香核プロパンジオン、ペンメイミダンード、脂漿 式ケトン、ホルムアニョド、シアノアクリレート、ベン ソピラノン、及びこれらの既合物を含む、請求項6に記 **しゃ、ホテムアミジン、シンナメート/プロペノエー**

40

[請水項8] UV吸収剤が約0.1質量%~約6.0 質量%の量で存在する、請求項6に配載のゴルフボー 味のゴルレボート。

[請求項9] UV吸收剂が約1、0質量%~約5.0 質量%の量で存在する、請求項8に記載のゴルフボー

0質量%の量で存在する、請求項9に記載のゴルフボー [請求項10] UV吸收剤が約3、0質量%~約5.

梅開2002-159596

ଥ

8, 6ーテトラーメチルー1ーピペリジンエタノールを [請求項11] 光安定剤が、ピスー(躍換)へテロ多 {N-(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジ 繁状ジオン;N,N'−1,6-<キサンジイルビス コル)ーホルムアミド];4ーヒドロキシー2,2.

有するジメチルスクシネートポリマー; ビスー(1,

10

ジニル] シロキサン; ビスナ (1, 2, 2, 6, 6ーペ ロキシベンジル) ピスー(1, 2, 2, 6ーペンタメチル ロリジンー2, ちージオン;ポリーメチルプロピルー3 ーオキシー [4(2, 2, 6, 8ーデトラメチル) ピペリ ングメチルーキーごべリジール) ーセバセート・アスー (2, 2, 6, 6 ナテトラメチルー4ーピペリジニル)ー 2, 2, 6, 8 -- ペンタメチルー4ーピペリジニル)セ パセート;立体障害のあるアミン; 3ードデシルー1ー (2, 2, 6, 6ーテトラメチル・4ーピペリジルービ ト:nーブチルー(3, 5ージーtーブチルー4-ヒド ー4ーピペリジェル)マロネート; ピスー(2, 2, 6, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)セパセー セパセート;ピスー(1ーオクテルオキシー2, 2,

6-チャケメチル-4-ピペリジニル) むくたート;少

20

なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

及びこれらの混合物を含む、請求項6に記載のゴルフボ

30

光安定相が約0.01質量%~約3質 量%の量で存在する、請求項11に記載のゴルフボー [請求項12]

【請水項13】 光安定剤が約0,05質量%~約2質 量%の量で存在する、請求項12に記載のゴルフボー

[請求項14] 光安定剤が約0、1質量%~約1、0 質量%の量で存在する、請求項13に記載のゴルフボー

ナート:キシレンジインシアナート:ローテトラメチル シアナート: 3, 3'ージメチルー4, 4'ービフェニレ ソジイソシアナート・インキロンジインシアナート・ く キサメチレンジインシアナート・ナフタレンジイソシア ト・ローフェニレンジインシアナート・トルエンジイン キシワンジイソンアナート; mーテトラメチルキシレン ジレドロルメタンジインシアナート: カルボジイミドー 【離水道15】 ポリインシアナートが、4, 4'ージ ト:4, 4'ージンクロヘキンルメタンジインシアナー フェニルメタンジインシアナート:ポリャー4, 4'~ 数性液状4,4′ ージレュニルメタンジインシトナー

20

-2-

<u>_</u>

硬化剤がポリアミン又はポリオールを **様状項1に記載のゴルンボール。** #16]

及びこれらの混合物を含む、繭水項1に記載の

- 頁17】 硬化剤が少なくとも一つの芳香族ポリ た合む、 請求項1に記載のゴルフボール。
- (項18] ポリウレタン組成物が約5より小さい 値及び約87より大きいし*値を有する、鯖水項 気のゴルンボール。
- 値及び約87より大きいし*値を有する、請水項 頁19 ポリウレタン組成物が約4より小さい
- **頁20】 1時間∪V光に曝した後でポリウレタ** bが約20より小さいC*値及び約86より大き 心臓のゴやレボーケ。
- 頁21】 1時間UV光に曝した後でポリウレタ かが約15より小さいC*値及び約86より大き 含有する、請求項1に記載のゴルフボール。

30

- **頁22】 2時間UV光に曝した後でポリウレタ** を有する、諸水頂20に記載のゴルンボール。
 - あが約25より小さいC。値及び約85より大き [を有する、諸水頂1に記載のゴルフボール。
- **真23**】 2時間UV光に曝した後でポリウレタ タが約20より小さいC。値及び約85より大き
 - **頁24】 4時間UV光に嫐した後でポリウレタ** が約25より小さいC*値及び約83より大き を有する、請求項22に記載のゴルフボール。
- 頁25】 4時間UV光に曝した後でポリウレタ [を有する、請求項1に記載のゴルフボール。
- **資26】 約1時間UV光に繰した後でポリウレ あが約23より小さいC⁺値及び約83より大き 乾駒が約−4より大きい∆ L*値及び約2 2、0** きいΔ C*値を有する、精水項1に記載のゴルフ [を有する、請求項24に記載のゴルフボール。
- 第27】 ΔC*が約15より小さい、耐水頂2 戦のゴルンボール。

[請求項28] AC*が約12より小さい、請求項2 7に記載のゴルフボール。

【請求項29】 約2時関UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約一4より大きい Δ L・値及び約22より 小さいΔC*値を有する、精水項1に記載のゴルフボー [請求項30] AC*が約15より小さい、請求項2 [請求項31] AC*が約13より小さい、請求項3 9 に記載のゴガレボーケ。

【請求項32】 約4時間UV光に曝した後でポリウレ タン組成物が約-7より大きいAL。値及び約26より 小さいΔ C*値を有する、請求項1に記載のゴルフボー

0 行配載のゴタレボーグ。

20

[請求項33] AC*が約18より小さい、請求項3 2 下記載のゴルンボール。

【雑米風34】 少なへとも一つの内部カバー腫と内部 カバー層の周りに配置されポリウレタン組成物を含む外 助力パー層を含む、額水項1に記載のゴルフボール。

【構求項35】 カバーの厚さが少なくとも約0.05 08cm (0, 02インチ) かもあか、ガベーが巻80シ ョアロ硬度より小さい材料硬度を有するか、又は両者で ある、欝状頃1に記載のゴルンボール。 2

【請求項36】 UV吸収剤及び光吸収剤を実質的に含 まない塗装層がカパーの周りに配置されている、請求項 1 下部載のゴルレボール。

とも一つの光安定剤が約1:1~約100:1の比率を 【器状質37】 少なへとも一つのUV吸収剤と少なく 有する、雑水頂1に記載のゴルフボール。

【酵来項38】 少なくとも一つのUV吸収剤と少なく とも一つの光安定型が約7:1~約70:1の比率を有 する、酵水質3~に記載のゴルンボール。

【請求項40】 ポリイソシアナートがmーフェニレン とも一つの光安策剤が約30:1~約50:1の比率を 【請求項39】 少なくとも一つのDV吸収剤と少なく 首する、難求頃38に記載のゴルフボール。

ジイソシアナートを含む、請求項1に記載のゴルフボー [請求項41] UV吸収剤が約0.1質量%~約1

0、0質量%の最で存在する、請求項6に記載のゴルブ

0質量%の量で存在する、請求項41に記載のゴルフボ [請求項42] UV吸収箱が約1.0質量%~約7.

[請求項43] UV吸収潮が約3.0質量%~約7.

パーの関に配置された少なくとも一つの中間層を含むゴ 0 質量%の量で存在する、請求項42に記載のゴルンボ 【謝求項44】 センター、カバー、及びセンターとカ

ルフボールであって、該カバーが、1時間のタイムフレ

20

13

一ムにわたってUV光に曝した場合に約22より小さい のUV吸収加及び少なくとも一つの光安定剤を合むポリ ウレダン組成物、又はその反応性生成物から形成されて △C*を生じるのに十分な量で存在する少なくとも一つ

少なくとも一つのジインシアナート及び少なくとも一つ バーの間に配置された少なくとも一つの中間層を含むゴ ルフボールであって、眩カパーが以下を含むポリウレタ ン組成物、又はその反応性生成物から形成されており: 【請求項45】 センター、カバー、及びセンターとカ のポリオールを含むプレポリマー

9

硬化剤;少なくとも一つのUV吸収剤;及び少なくとも -- つの光安定剤: LITで、酸少なくとも--- つのUV吸収 **利及び光安定剤が1時間のタイムフレームにわたってU** V光を照射した場合に約22より小さいAC*を生じる

シレェニ ケメタンジインシアナート・セクボジイミドー 【請求項46】 ポリインシアナートが、4, 4'ージ レドリアメタンジインシアナート・ポリャー4, 4,ー のに十分な量で存在する、ゴルフボール。

シアナート:3,3'ージメチルー4,4'ーピフェニレ ンジインシアナート:インギロンジインシドナート:ヘ キサメチレンジインシアナート・ナンタレンジインシア ナート、キツワンジインシドナート:ローケトシメチル キシレンジインシアナート: 日ーケトサメチグキシワン シインシアナート・ イヤフンジィンシレナート・ プロガ ト:ローフェニアンジインシアナート:トルエンジイン ト・4、4、一ジンクロヘキシルメタンジイソシアナー フンー1, 2ージインシアナート; アトラメチレンー 変性液状4, 4. - ジフェニルメタンジインシアナー

1, 4ージイソシアナート;シクロヘキシルジイソシア ナート:1, 6ーくキサメチワソージインシアナート: ドデカン-1, 12-ジインシアナート;シクロブタン -1.3-ジイソシアナート:シクロヘキサン-1.3 ージイソシアナート;シクロヘキサソー1, 4ージイソ シアナート: 1 ーイソシアナートー3, 3, 5 ートリメ レェニアンジインシアナート・メチグシクロ くキシアン アナート:アントラセンジイソシアナート;及びこれら 少なくとも一つのジインシアナート及び少なくとも一つ 少なくとも一つのポリアミンを含む硬化剤;少なくとも **−−つのUV吸収剤;及び少なくとも−−しの光安定剤;こ チルー5-インシアナートメチルシクロヘキサン:ロー** ジインシアナート・メチルシクロヘキシレンジインシア ナートのインシアヌシート;2,4,4ートリメチルー ト;アトラセンジインシアナート;ナフタレンジインシ 1, 6ーへキサンジインシアナートのインシアメワー 【請求項47】 以下を含むゴルフ用品形成用組成物 の混合物を含む、請水項43に配載のゴルフポール。 のポリオールを含むプレポリマーの反応生成物

9

梅開2002-159596

€

【酵水項48】 以下の工程を含むゴルフボールの色分 に約22より小さいΔC*を生じるのに十分な量で存在

解を阻止又は防止する方法:ゴルフボールコアを用意す いいで、核セベーは、少なヘとも一つのボリギール、少 なくとも一つのポリインシアナート、少なくとも一つの 硬化剤、及び1時間のタイムアレームにわたってロV先 を照射した場合に約2.2より小さい△C*を生じるのに 十分な量で存在する色安定剤を含むポリウレタン組成 る工程;コアの周りにカバーを形成する工程、

【請求項49】 以下の工程を含むゴルフボールの色安 定性を試験する方法:安定化したポリウレタン組成物か ら製造した最外層のカバーを有するゴルフボールを用意 程:及び最外層カバーのC*値及びL*値を測定する工 する工程;少なくとも1時間UV光に最外層を除す工 物、又はその反応性生成物から形成される。

[発明の幹細な説明]

[0001]

ダ、及びししの橋様におことがリケフタン組成物かの製 造したゴルンボールカベーに関する。本発明のポリウァ タン組成物は、プレポリマー、硬化剤及び色安定性を改 【発明の属する技術分野】本発明は一般に、ゴルフボー 良するためのUV安定剤パッケージを含む。 2

は、典型的な単層コア及び単一カバー層構造を変更して **オメーカコアの配に懸備した少なくとも一つのトンデラ** 層を有するボールを提供することによった、常用の中東 【従来の技術】ゴルフボールは中実構造であれ糸巻き橋 **治でわれ、一般にコアとカバーを含む。本技術分野で** 0002

ア"及び"二重カバー"ゴルフボールとして知られてい とができ、これは糸巻きボールと呼ばれる。これらの異 ボールの特性を変化させることが知られている。コアは は一又は複数の層から製造することができる。コアに加 えてカバーは、一又は複数の層から製造することもでき る。これらの多層コア及びカバーはそれぞれ、 "二重コ 数の中間層を含み、これは中実構造であってもよく、又 は多くの場合、張力を与えた弊性巻き糸から製造するこ なる型の構造から得られるプレー中の特性の相違は非常 中実であっても流体を充填させていてもよく、単一層又 ることがある。さらに、多くのゴルフボールは一又は被 例えば"感覚"及び圧縮を、一又は複数のこれらの中間 に重要になる可能性がある。多層ボールのプレー特性、 層及び/又はカバー層の特性を変化させることによっ

レンゴムであり、これは柔らかいために技術の高いゴル 供する。バラタは天然又は合成のトランスーポリインプ 4、例えばアイオノマー樹脂、又はより柔軟なカバー村 料、例えばパラタ又はポリウレタンを有するボールを堪 【0003】製造業者は通常、耐久性のあるカバー材 て、要求に合わせることができる。

8

時間のタイムファームにわたってDV光を照射した場合

こで、該少なくとも一つのUV吸収剤及び光安定剤が1

る。ポリウァグンは広範囲の用油で使用されてお **於有する多層ボール、二直コア層を有する多層ボ** 及び/又はカベーとコアの間に配慮したマンテル 敦質フォームが含まれる。 ポリウレタンをポリウ リオールセジインシアナートとの反応によった製 た製品である。前もって使用される硬化剤は典型 ジアミン又はグリコールである。硬化剤とポリウ プレポリマーとの間の反応を促進するために触媒 04】糸巻きボール、常用の中曳ボール、二重カ するボールを製造するのに使用する層の性質変化 米国特許第3, 147, 324号はポリウレタ 一を有するゴルフボールを製造する方法を目的と 善剤、對止剤、被羅剤、繊維、外出成形コンポー 熟可塑性部品、エラストマー、及び硬質フォー プフポリシーと原化剤の反応生成物によった敷造 ことを目的とする多数の特許が発行されている。 とができる。ポリウレタンプレポリャーは一般

おり、特にポリウレタンプレポリマー及び反応が ウレタン、すなわち熱硬化性及び熱可塑性ポリウ をゴルフボールカバーの製造に使用することを関 国特許第4, 123, 061号は、ポリエーテル 刺、倒えば三盲能性ポリオール、四盲能性ポリオ **の製造したゴルフボールを数示している。米国特** 334,673号は、市場で入手可能な二種類 05】1960年ころから、各社はポリウレタン フボールカバー材料としての有用性を研究してき 又は急速反応性ジアミンのボリウレタンプレポリ することがある。

リャー及び一つ又は二つのポリオール又は急速反応性ジ アミン硬化剤を使用する三成分系を開示している。この **物から製造した、熱硬化性ポリウレタンでカバーしたゴ** 条のために選択する反応剤は、二以上の競合反応におい 帰いアミン硬化剤及び/又は二官能性グリコールの組成 **ルフボールを開示している。さらに、米国特幹第3,9** 89. 568号は、一つ又は二つのポリウレタンプレポ て異なる反応速度を有している必要がある。

アイオノマーを含むカパー及び/又はコアを有するゴル 制、例えばもーブチルークロリドを添加することによっ オン性相互反応を誘導してカチオン型のアイオノマーを の使用方法を開示している。さらに、本特許はウレタン フボールに関する。 増性及び初遠の改良は、アルキル化 [0006] 米国特許第5, 692, 974号は、ゴル て達成され、餃アルキル化剤はポリウレタンにおけるイ レボールカベー組成物におけるカチオン性アイオノレー 生成する。国際特許出願WO 98/37929号は、

ゴルフボールカベーの組成物を関示しており、これはジ レンドを含み、該硬化剤は反応が遅いジアミン及び急激 区応社ジアミンのブランドが知む。"殿制"、プラー条 インシアナート/ボリボーケブァボリャーと優先雄のブ 性及び耐久性が改良されたことが示されている。 【0002】多くのポリウァケン組成物についた製造祭 "自動酸化"といわれる分解過程において分子状酸素と 反応する傾向である。この分解過程の結果望ましくない 自動製力は整(整製化分解)、東イボラボー照射(光少 解)、機械的応力、触媒の残濫、又は他の不純物との反 **応によって開始される可能性がある。しかしながち、紫** 外線 ("UV") 照射による光分解が、これらの自動酸 熱酸化及び光分解の過程は遊離ラジカルの形成によって 化メカニズムのうちで最も損害が大きいと考えられる。 者がぶつかる一つの問題は、これらのエラストャーが 変化、例えば製品の脱色及び物理特性の喪失が生じる。

始まる。これらの遊儺ラジカルは酸紫と急遊に反応して ペルオキシシジカルを形成する。これらのペルオキシラ ジカルがポリレー織とさらに反応してたドロヘウオキシ ドの形成に至る。さらに熱又は光に囁されると、ヒドロ キシベルオキシドが分解してより多くのラジカルを生成 し、これが分解工程を再度開始させる。UV吸収剤はポ リャーが繋外線を吸収するのに"対抗して"光分解から かり290m~400mのDV衛囲にわれりた何へ、数 保護する。理想的なロV吸収剤は光安定性が非常によく 力に吸収する必要がある。

【0008】一方抗酸化剤は、その構造に従って異なる やり方で分解過程を中断させる。抗酸化剤の主要な分類 則、例えば立体障害のあるフェノールはベルオキシラジ カル(ROO・)と急速に反応して分解サイクルを破壊 する。2次抗酸化剤、例えばアリールアミンは立体障害 は1次抗鬱化剤及び2次抗酸化剤である。1次抗酸化

のあるフェノールより酸素が中心にあるテジカルに対し

20

性生成物を生じ、とドロキシペルオキシド分解剤と呼ば れる場合が多い。熱酸化分解及び光分解の両者により生 じる色の不安定性は、典型的にはポリウレタン層の"黄 色化"又は"褐色化"を起こし、これは通常は白いゴル フボールのカバーにウレタン組成物を使用する場合に望 てさらに反応性である。2次抗酸化剤はヒドロキシペル オキシド (ROOH) と反応して非ヲジカル性、非反応 ましくない性質である。

塗装外部層を有するゴルフボールを開示しており、この するのに役立つこと、及びUV吸収剤及び立体障害のあ こと、これらの一方又は両方がポリウレタンから製造し たコンポーネントが望ましくない脱色を生じることを知 シラジカルと急速に反応することができる立体障害のあ **るフェノール、2 次抗酸化剤、例えばヒドロキシベルオ** ヒドロキンペルオキシド分解剤を含む。多官能性抗酸化 1次及び2次抗酸化剤の作用を併せ持ち、これらはHA る。これもの組成物の記載する組みの説明が以下に述べ られている。キタオ (Kitach) 他の米国特許第5, 15 6, 405号は、コア、アイオノマーカバー、及び透明 カバー及び外部層はそれぞれ光安定剤及びUV吸収剤を で、また透明な塗装中に塗装開形物100質量部に対し て約0、1~20部の量で存在する。光安定剤の量比は カバー中で15/25~25/15の範囲であり、強明 【0009】製造業者は、1次抗酸化剤を使用すると遊 難ラジカル種及びヒドロキシペルオキシドの形成を抑制 るアミン光安定剤("HALS")を使用するとUV光 が誘導する酸化からポリウレタンを保護するのに役立つ っている。抗酸化剤は、1次抗酸化剤、例えばペルオキ キシドと反応して非ラジカル、非反応性生成物を生じる 含んでいる。カバーの光安定剤及びUV吸収剤は、アイ 群、例えば廃害のあるアミン安定剤 (" HAS") は、 LSと構造的に相互交換可能であることが知られてい オノマー戦階100質量部に対して0、1~5部の量 な登装中で75/25~5/95の範囲である。

度吸収しかつ可視光を放出する。ウー (Mu) 他の米国特 許第ち、692、974号は、カバー及びコアを有しか 組成物に添加することができる。マルコ(Maruko)他の 米国待許第5,823,890号は、コア上に圧縮成形 いる。ボリウレタンゴルフボールカバーの単性及び初速 てポリウンタンにイオン性相互作用を誘導し、それによ ってカチオン型アイオノマーを生成することによって改 良された。 UV安定剤、抗酸化剤及び光安定剤をカバー 94, 291号は、蛍光性カバー及びUV光をブロック する見た目は透明なトップコートを有するゴルフボール を開示している。カパーは蚩光性材料を含んでおり、そ れは320mより長い彼長のUV光を少なくともある程 **のウワタンアイオノを一を含むゴルフボールを賦示した** は、アルギル化剤、例えばtーブチルクロリドを添加し [0010] ケネディ (Kennedy) の米国特許第5, 4

梅闕2002→159596

9

Δ E を有する必要がある。ルツ (Lutz) 他の米国特許第 5,840,788号は、UV硬化性インクを使用する 5 Oranより長い液長のUV光を少なくともある程度吸収 ジを含む。光安定剤パッケージは少なくとも一つのUV 光吸収剤及び、任意に少なくとも一つの光安定剤、例え **一ルを開示している。内部及び外部カバー層はラブカラ** UV光耐性で見た目に透明なウレタンゴルフボールトッ プコート組成物を開示している。トップコートは、約3 し、可復光を放出する蛍光増白潮、及び安定剤パッケー ースペース (Lab color space) において3までの色差 ITHALSを含む。

[0011]

2

る。ゴルフクラブで反復して打つと、同時に長期にわた って有害なUV光にカバー材料を曝すこととなる傾向が 職やくぎかもの。なわれ、ポリウァタン組成物をUV光 に直接曝さなくても、長期間にわたって分解が生じ、そ ルの作動に不場合な作用を起こすことなくゴルフボール を適正に達成することは、製造業者にとって困難であっ た。多くのゴルフボールはカバー材料や被獲する少なく とも一つの"塗抜"届を有しており、敵勉強は透明な及 及び/又は"褐変"が生じることを、当業者は直ちに認 [発明が解決しようとする課題] 現在まで、ゴルフボー カバーに使用したポリウレタン組成物の所望の最勝出現 めること、その結果カバー材料に望ましくない"複繁" び/又は着色したトップコート材料であることができ

2

県題を解決するために、本出願人は、長期倒 OV 光に曝 ベーに使用するのに適したポリウァタン組成物の所留の した場合に改良された色安定性を示す、ゴルフボールカ 配合を探求した。 [0012]

30

の技術分野において最期間解決すべいとなれてきたこの

の結果塗装層を通って脱色が生じる可能性があり、ゴル フボールカバーも脱色する可能性がある。ゴハフボール

インブルカバシッジ及び約120より小さいATTI圧 閣様において、カバーは、約70より小さいショアD硬 バー、及び任意にセンターとカバーの間に配置した少な り、ここで、少なくとも一つのポリオール、少なくとも 及び少なくとも一つの色安定剤を含むポリウァタン組成 1時間のタイムフレームでUV光に曝した場合に約22 在する。一つの態様において、カバーは、約80より小 さいショアD複度、約689、5MPa (100,000p 8i) より小さい曲げモジュラス、約60%より大きいデ 箱を有する、少なくとも一つの材料を有する。好ましい 版、約517.1MPa (75,000psi) より小さい歯 げモジュラス、約65%より大きいディンプルカバレッ 【驟題を解決するための手段】本発明は、センター、カ 一しのボリインシアナート、少なヘカも一心の厳方盤; より小さい V C*を生じるのに十分な量で色安定剤が存 物又はその反応生成物からカバーを形成し;この場合、 くとも一つの中間層を含むゴルフボールを指向してお

Ş

20

した内部及び外部カバー層のカバーを形成したゴルフボ

6

春屋2002-159596

、熟安定剤、抗酸化剤、消光剤、ヒドロキンペ 粛姫剤、立体障害のあるアミン光安定剤 ("光安 ンド分解剤、充填剤、及びこれらを組み合わせた sto. 好ましくは、色安定剤はOV吸収剤、光安 13]他の態様では、色安定剤はDV吸収剤、 又はこれらを組み合わせたものを含む。

X着はトリアジン、スソンキキジノン、スソント ツンナメート/グロムノドート、地種核プロス ン、ペンメイミダンード、脂酸式ケトン、ギルム さらに他の態像では、UV安定剤は約0、1質量 10.0質量%の量で存在する。好ましくは、U 別は約1.0質量%~約1.0質量%の最で存在 **ーラ、ベンンレドノン、ベンンドート、ボラムア** ピラノン、及びこれらの混合物を含むことが好ま ド(オキサミドを含む)、シアノアクリレート、 り好ましくはロV安定剤は約3.0質量%~約 質量%の量で存在する。

14】別の態様では、UV安定剤は約0.1質量 4約1.0質量%~約5.0質量%、より好まし V安定剤は約3、0質量%~約5、0質量%の量 8. の質量%の量で存在する。好ましくは、UV 6 ーテトラーメチルー 1 ーピペリジンエタノー する。ある糖様では、光安定剤はピスー(画数) {N-(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4−ピ 多様状ジオン:N. N. -1, 6-~キサンジ人 ロル) - ホルムアミドト;4--ヒドロキシー2, **ナるジメチルスクシネートポリマー; ビスー**

コリジンー2、5ージオン、ポリーメチルプロピ -オキシー [4(2, 2, B, Bーテトラメチル) ソタメチルー4ーどんリジニル) ーセスヤート; (セート:立体障害のあるアミン:3ードデンル (2, 2, 6, 6 ーテトラメチルー4ーピペリジ ジニル] シロキサン; ビスー (1, 2, 2, 6, (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジ 6 ーテトラメチルー4ーピペリジェル) セバセ , 2, 6、6 - ペンタメヤガー 4 - ピペリジド セパセート; ピスー(1ーオクチルオキシー2,

ドロキシベンジル) パスー(1, 2, 2, 6ーペンケメサ ート: nープチルー(3, 5ージーtープチルー4ーヒ ケー4ーピペリジコル) ヤロギート: ピスー(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)セパセー ト;少なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

及びこれらの混合物を含む。

ージシクロくキシテメタンジインシアナート:ローレド リフンジ人 ンシレナート・ヨーレ リリフンジ人 ンツゲヤ ジインシアナート; ブロビレンー1, 2-ジインシアナ して、アトルメヤフソー 1, 41シインシアナート・ツ クロヘキシルジイソシアナート:1,6-ヘキサメチレ ソージインシアナート:ドゲガソー1,12ージインシ シクロくキサンー 1, 3ージインシアナート: ツクロく キサンー1, 4ージインシアナート:1ーインシアナー トー3、3、5ートリメチルー5ーイソシアナートメチ メレート・チトラセンジインシアナート・ナフタレンジ インシアナート:アントラセンジインシアナート:及び 【0015】好ましくは、光安定剤は約0、01質量% 0.5質量%~約2質量%の量で、最も好ましくは光安定 ト・ナンタランジインシアナート・キシワンジインシア ナート:ローチャルメルクキシワンジインシアナート; モーケトレメルグチシフンジインシナナート・ドチラン アナート;シクロブタン-1,3-ジインシアナート; ナート; HDIのイソシアメレート; 2, 4, 4ートリ メチルー1,6 — ~ キサンジインシアナートロインシア **しト、トゲエンジインシアナート:3,3,1-シメヤラ ー4, 4' - ピフェニレンジインシアナート: インホロ** ラシクロくキキン・メチゲックロくキツフンジインシレ 削は約0. 1質量%~約1. 0質量%の量で存在する。 4, 4'ージフェニルメタンジインシアナート; ポリテ -MD 1;カルボジイミドー変性液状MD 1;4,4, ソジムンシアナート・くキサメヤフンジインシドナー - 約3質量%の量で、より好ましくは光安定着は約0 一つの態様では、ポリイソシアナートは以下を含む: いれらの湖台極。

様では、ポリウレタン組成物は、UV光に1時間曝した 災で約20より小さいC*値及び約86より大きいL*値 は少なくとも一つの芳香族ポリアミンを含む。ポリウレ を有し、より好ましくは、ポリウレタン組成物は、UV 【0016】 作に好ましい態機では,硬化剤はポリアミ ン又はポリオールを含む。さらに他の態様では、硬化剤 t、ポリウレクン組成物は、約4より小さい初期C*値 及び約87より大きい1、値を有する。他の好ましい機 タン組成物は、約5より小さい初期C*値及び約81よ り大きいし。値を有することが好ましい。より好ましく

タン組成物は、UV光に2時間帰した後で約25より小 さいC*値及び約85より大きいL*値を有し、より好ま **しくは、ポリウレタン組成物は、UV光に2時間曝した** ボリウレタン組成物は、UV光に4時間曝した後で約2 る。他の整様では、ポリウレタン組成物は、ロV光に約 より小さい△C*値を有する。好ましくは、△C*値は約 後で約20より小さいC*億及び約85より大きいL*値 1時間帰した後で約一4より大きいAL*値及び約22 1より小さく、より好ましくは∆C*値は約12より小 は、NV光に4時間購した後で約25より小さいC*値 光に1時間曝した後で約15より小さいC*値及び約8 6より大きいL*値を有する。他の態様では、ポリウレ 3より小さいC*値及び約83より大きいL*値を育す を有する。さらに他の鍛儀では、ポリウレケン組成物 及び約83より大きいし"値を有し、より好ましくは、

2

の両者である。他の慷慨では、実質的にUV吸収剤及び 成物は、UV光に約4時間曝した後で約-7より大きい 割は、約10:1~約60:1の比略、より好ましくは は、ΔC*値は約15より小さく、最も好ましくはΔC* 領は約13より小さい。他の態機では、ポリウレタン組 ΔI。値及び約28より小さいΔC。値を有し、より好ま は、カベーは少なくとも一つの内部カベー階と、ポリウ レタン組成物を含み内部カベー層の周りに配置した外部 O. 0508cm (O. 02インチ) の厚さであり、カバ 一は約80ショアロより小さい材料硬度を有し、又はそ 少なくとも一つのDV吸収剤と少なくとも一つの光安定 UV光に約2時間曝した後で約−4より大きいAL*値 光安定剤を含まない塗装層をカバーの周りに配置する。 【0017】 一つの糖様では、ポリウァタン組成物は、 カバー層を含む。好ましくは、カバーは少なくとも約 約30:1~約50:1の比率を有することが好まし しくは、40。値は約18より小さい。一つの態様で 及び約22より小さい4C*値を有し、より好ましく

1時間のタイムフレームにわたってUV光に曝した場合 の光安定剤を含むポリウレタン組成物、又はそれらの反 中閒層を含むゴルフボールをも指向しており、ここで核 とも一つのUV吸収剤;及び少なくとも一つの光安定剤 を含むプレポリケーを含み、ここで少なくとも一つのU 【0018】本発明は、センター、カバー、及びセンタ ーとカバーの関れ部関した少なくとも一つの中間層を包 在する少なくとも一つのUV吸収剤及び少なくとも一つ 及びセンターとカバーの間に配置した少なくとも一つの カパーをポリウンタン組成物、又はそれらの反応生成物 かの獣油り、核循成物は少なヘカも一つのジイソシアナ 一ト及び少なくとも一つのポリオール:硬化剤:少なく に約22より小さいAC*を提供するのに十分な量で存 応生成物から製造する。本発明は、センター、カバー、 むゴルフボールをも指向しており、ここで膝カバーを、

V吸収初及び少なくとも一つの光安定剤が、1時間のク イムフレームにわたってUV光に帰した場合に約22よ り小さいΔC*を提供するのに十分な量で存在する。

[0019] 本発明は、少なくとも一つのジイソシアナ のポリアミンを含む硬化剤;少なくとも一つのUV吸収 る組成物をも指向している。本発明は、ゴルフボールの 色分解を阻止又は阻害する方法をも指向しており、核方 を形成し、ここでカバーはポリウレタン組成物又はその 反応生成物から形成され、較組成物は、少なくとも一つ にわたってUV光に曝した場合に約22より小さいAC −ト及び少なくとも一つのポリオール:少なくとも一つ 剤;及び少なくとも一つの光安定剤を含み;1時間のタ イムフレームにわたってロV光に帰した場合に約22よ **つのUV吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤が存在す** るプレポリマーの反応生成物を含むゴルフ用品を形成す 法は、ゴルフボールコアを用意し;コアの周りにカバー 少なくとも一つの硬化剤、及び1時間のタイムフレーム のよりオーク、少なくとも一しのよりインシアナート、 *を提供するのに十分な量で存在する光安定剤を含む。 り小さいΔC*を提供するのに十分な量で少なくとも-

本発明は、ゴルフボールの色安定性を試験する方法をも 指向しており、該方法は、安定化したポリウレタン組成 物から形成した外部カベーを有するゴルフボールを用意 から最外部のカバーの0。値及び17。値を測定することを し、最外部のカバーをUV光に少なくとも1時間曝し、

2

及びカパーを有するゴルフボールを指向しており、これ 【発明の実施の形態】本発明は、コア、任意に中間隔、

(*PTMEG")であり、硬化剤は少なくとも一つの ジは少なくとも一つのUV吸収剤、HALS、Xはこれ アナートはMDIであり、少なくとも一つのポリオール 1")、又はこれらの誠合物であり、少なくとも一つの らの混合物を含む。最も好ましい糠様では、ポリイソシ はPTMEGであり、硬化剤は少なくとも一つの3,5 は、ゴルンボールカベーは、ポリウフタン循板物かも形 **ル、及び少なくとも一つの硬化剤を含むプレポリャーの** 反応生成物を含む。 怖に好ましい態様では、ポリインシ ("MPDI") 、トルエンジインシアナート ("TD インマー又はこれらの混合物であり、色安定剤パッケー ちのうちの少なくとも一つは、色安定道バッケージを含 **らのポリイソシアナート及び少なへともししのポリオー** 3, 5ージメチルチオー2, 4ートルエンジアミンのア 成され、かつ色安定剤パッケージに加えて少なくともー ポリオールはポリテトラメチレンエーテルグリュール **むポリウレタン組成物かの形成されている。好ましく** ト ("MD I") 、pーフェニレンジイソシアナート ("PPDI")、m-フェニレンジイソシアナート アナートは4, 4'ージフェニルメタンジインシアナ

ージメチルチボー2, 4ートルエンジアミンのアインテ

30

20

€

これらの混合物であり、色安定剤パッケージは少 も一つのUV吸収剤、HALS、又はこれらの縄

ブレンドを含むことができる。本明細書で開示し から形成したワンピース構造を有することができ のようなボールは、所望であればさらに、常用の ボールカバー及び/又は中間層材料、例えば本明 近べられているもの又は当業者が入手可能な他の 材的に高いスピンと低い速度により、飛距離は大 えば二重コア及び二重カバーゴルフボール、及び 及び/又はカバーを有し一又は複数の層が本明細 本発明のポリウレタン組成物から完全に成る均-で製造したワンピースボールは耐久性があるが、 21】本発明に従って製造するゴルフボールは、 い。本発明の他の態様は、ツーピース、多層様 ボールを含み、これらはコア、液状センター、 示するポリウレタン組成物を含む。

2.2】 本明細書で使用するように、

よる部分をも言及するのに使用する。 3又はそれ 音を有するゴルフボールの場合、"ゴルフボール **たば気体又は液体充填であってもよい。"内部コ** という用語を、カベーで囲まれたゴルンボール **欧味する。コア中に少なくよも二つの騒を在する** ボールは"二嵐コア"ゴルフボール"として知ら 5。センクーは中実、ゲル光旗、中空又は流体充 **、う用語を、"センター"又は"ゴルフボールセ** 可能に使用する。例えば、中間層の一つの任意の **ある。応力をかけた弾性材料を中間層として含む** q者に組み入れることができる。例えば、単層又 型的には少なくとも一つの中間層で囲まれたセン と交換可能に使用し、一方、"外部コア"とい ヒンターの周りに糸巻きした、応力をかけた弾性 **本発明のポリウレタン組成物を弾性材料、センタ** "中間層" 又は"少なヘッセーしの中間層" カバー、単爛又は多層コア、ともに単層のカバー という用語は、少なくとも一つの内部層を含み、

30

■、外部コア層、又はマントル層と呼ぶことがあ 23] 本発明のポリウレタン組成物は、ポリイン の硬化剤の反応生成物を含む。当業者に利用可能 ート、少なくとも一つのポリオール及び少なくと **着している。代表的なポリインシアナートは以下 れのポリイソシアナートも本発明に従って使用す** 5これに限定されない:4, 4. ージフェニルメ レボジイミドー変性液状MD 1 ; 4, 4, 一ジシ (ソシアナート ("MDI");ポリマーMD キシルメタンジインシアナート ("H11MD 本明細書でもそのように呼ぶこととする。

年間2002-159596 I");p-フェニレンジジイソシアナート ("PPD I");キシレンジイソシアナート("XDI");p ーテトラメチルキシレンジインジアナート (*p -- TM 一3,3,5一トリメチルー5ーインシアナートメチル ("HD I") ; ナフタレンジイソシアナート ("ND チレンー 1、4ージインシアナート;シクロヘキシルジ ート ("HDI") : ドデカンー1, 12ージイソシア ナート:シクログタン-1,3-ジインシアナート;シ クロヘキサン・1, 3ージインシアナート,シクロヘキ サンー1, 4ージインシアナート:1ーインシアナート ト; HDIのインシアヌレート; 2, 4, 4ートリメチ ト、ナフタレンジインシアナート、アントラセンジイン ナート (* TOD1*) . インキロソジインツアナート XD1"): ローアトラメチルキシワンジインシアナー ト:プロピレンー1,2ージイソシアナート;テトラメ インシアナート:1, 6-~キサメチレンジインシアナ シクロく キナン・メ チケツクロく キサンジインシドナー **ゟ゠1, 6-くキサンジインシアナートのトリインシア** 3, 3' ージメチルー4, 4' ーピフェニレンジイソシア シアナート、及びこれらの既合物。ポリインシアメワー I"); mーフェニレンジイソシアナート ("MPD ("IPDI"); ヘキサメダワンジインシアナート トは当業者に一を越えるイソシアナート基、例えばジ I"); トルエンジイソシアナート ("TDI"); ト ("m-TMXDI"); エチレンジイソシアナー ナート ("TMD 1") 、 テトラセンジイソシアナー

した笹らたたいる。好ましくは、ポリインシアナートは より好ましくはポリインシアナートはMD I を含む。本 -MD1、カルボジイミド-繁性液状MD1、及びこれ ナートは"低遊離モノシー"であってもよいこと(当業 モノマーを有していると理解している)を理解すべきで ある。"低遊囃モノマー"ジイソシアナートの例は、低 遊牒モノマーMDI、低遊牒モノマーTDI、低遊離モ - 、トリー及びテトラーイソシアナートを有するものと らの混合物を含むこと、及びさらに使用したジイソシア 一、典型的には約0.1%~約0.5%より少ない遊離 4, 4'ージフェニルメタンジインシアナート、ポリマ MDI、PPDI、TDIXはこれらの混合物を含み、 者はこれは低レベルの"遊籠" イソシアナートモノマ /マーMPDI、及び低遊離モノマーPPDIを含む 明細書で使用するように、"MDI"という用語は、

5%のNCOを有している。本技術分野で当業者が利用 可能ないずれのポリオールも、本発明に従って使用する 【0024】 少なへかもししの ボリ人ソツアナートロ巻 好ましくは、少なくとも一つのポリイソシアナートは絶 のに適している。第表的なポリオールは以下を含むがこ 2. 5%~約7. 8%、最も好ましくは約4%~約6. 1 4%より少ない未反応NCO基を有する必要がある。 7. 9%より少ないNCOを有し、より好ましくは約

30

が、これに限定されない。

り組み合わせを有するボールに、中間層を含める

ともに多層のカバーと多層コア、又は同様ない できる。上記の型の中間層を木技術分野では内部

れに瑕応されない、ポリエーテルポリオール、ヒドロキ ンポリオール、及びポリカーボネートポリオール。一つ の好ましい態様において、ポリオールはポリエーテルポ ツ末端ボリブタジェン及び部分的に/完全に水素密加し た誘導体、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクト リオール、より好ましくは以下の一般式を有するポリエ --テルポリオールを含む:

~約45の範囲である。例は以下を含むがこれに限定さ グリコール、及びこれらの混合物。 炭化水素鎖は、飽和 の又は不飽和の結合及び置換した又は未置換の芳香族基 及び環状基を有することができる。好ましくは、本発明 れない、ポリテトシメチレンエーテルグリコール、ポリ **ドチワンプロピワングリコール、ボリオキシプロピワン** 式中、R1及びR2はそれぞれが1~約20の炭素原子を **含む線状の又は分岐した炭化水素質であり、かつnは1** のポリオールはPTMEGを含む。

【0025】他の藍様では、ポリエステルポリオールは 本発明のポリウレタン物質に含まれる。好ましくはポリ エステルポリオールは以下の一般構造を有する:

20

は以下を含むがこれに限定されない、ポリエチレンアジ ~約25の範囲である。適切なポリエステルポリオール ル、ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール、オ ルトーンタレート-1, 6-くキサンジャール、及びに れらの混合物。炭化水素機は、館和の又は不飽和の結合 及び置換した又は未置換の芳香族基及び環状基を有する 式中、R1及びR2はそれぞれが1~約20の炭素原子を 含む線状の又は分岐した炭化水素質であり、かつnは1 ことができる。他の憔悴では、ポリカプロラクトンポリ ペートグリコール、ポリンチレンアジスートグリコー オールが本発明の物質に含まれる。

|0026| 好ましくはいずれのポリカブロラクトンポ

\$

た炭化水素質であり、nは鎖長で1~約20の範囲であ ロラクトン、ネオペンチルグリコール開始ポリカプロラ る。適切なポリカプロラクトンポリオールは以下を含む がこれに段定されない、1,6ーヘキサンジオールー開 始ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール関格ポリ カプロラクトン、トリメチロールプロペン開始ポリカブ 式中R1は1~約20の炭素原子を含む線状又は分岐し

トン、及びこれらの混合物。炭化水紫黴は、飽和の又は 不飽和の結合又は置換した又は未置換の芳香族基及び環 カトン、1、4ーブタンジオール…開始ポリカプロラク 状基を有することができる。

[0027] さらに他の模様では、ポリカーボネートポ リオールは本発明のポリウレタン物質に含まれる。好ま しくは、いずれのポリカーボネートポリオールは以下の - 般構造を有する:

2

一トはポリフタレートカーボネートを含むが、これに限 び置換した又は未置換の芳香族基及び環状基を有するこ とができる。一つの機様では、ポリオールの分子量は約 れたポールの切断耐性、せん断耐性及び衝撃耐性を改良 C(CHs)2-(p-CeHs)-又はその誘導体であり、n は鎖長で1~約20の範囲である。適切なポリカーボネ 定されない。 炭化水素償は、飽和の叉は不飽和の結合及 200~約4000である。ポリアミン硬化剤も本路明 のポリウレタン組成物で使用するのに適しており、得ら することが見出されている。 好ましいポリアミン硬化剤 式中Riは主にピスフェノールA単位ー(pーCeH4)ー

は以下の一般式を有する:

インマー (商品名ETHACURE 100及び/叉はETHACURE 100 ノー3、3´ージエチルー5、5´ージメチルジフェニル ン、又はこれらの組み合わせである。好ましいポリアミ ーシメチルナオー2. 4ートルエンジアミン及びそのア 及びそのアイソマー、例えば3,5-ジエチルトルエン ジアミン (MPDA) 、4、4、4、-メチレン-ビスー(2 -クロロブニリン) (MOCA) 、4, 4' -メチレン-2又は3の値を有し、Yはオルトーシクロヘキシル、メ ターシクロヘキシア、パサーシクロヘキシル、オルトー ン硬化剤は、以下を含むがこれに限定されない:3, 5 LC) : 3, 5ージエチルトルエンー2, 4ージアミン ミノ)ージフェニルメタン:1, 4ーピスー(860ープチ リコーケージーローアミノベンメエート : ボリテトラメ N' ージアルキルジアミノジフェニルメタン: パゲ、パ デーメチレンジアニリン (MDA)、m-フェニレン ルアミノ)ーベンゼン、4, 4' ーメチレンービスー(2 **ークロロアコリン): 4, 4' - メチレンーバメー(3 -**クロロー2, 6ージエチルアニリン);トリメチレング ピスー(2, 6ージエチルアニリン)、4, 4'ージアミ **-2, 6ージアミン:4, 4'ービスー(seoーブチルア** 【0028】式中、n及びmはそれぞれ解別に0、1、 レヨゴワン、メターレコゴワン、又はパウーレヨゴフ チレンオキシドージーローアミノベングエート;N,

メタン、2, 2', 3, 3'ーテトラクロロジアミノジフ

8

2アミンの両者を含み、好ましくは約64~約2 の範囲の分子量を有する。好ましくは、11及びm ぞれ独立に0、1、2又は3の値を有し、好まし **な発明の硬化剤は3.5ージメチルチオー2,4** エンジアミン及びそのアイソャー、例えばペイト 'marle Corporation) から市場を通じて入手可能 ERSALINK 740M)、及びこれもの概合物。好まし リメチレングリコールジーゥーアミノベンゾエ ジュ、LA (Baton Rouge, LA) のアルバマーレ社 **JURE 300を含む。適切なポリアミン硬化剤は第1** 8 →ジェチルアニリン)、(LONZAGURE M − CDE Xは2の値を有する。

ナール、ヒドロキシー末端物質を前配のポリウレ 成物に添加することができる。適切なヒドロキシ 29] 少なくとも一つのジオール、トリオール、 更化剤は以下の一般化学構造を有する:

20

n及びmはそれぞれ独立にロ、1、2又は3の値 ンル、又はパラーシクロヘキシル、又はこれらの である。好ましくは、n及びmはそれぞれ独立し 2又は3の値を有し、より好ましくは1又は2の レドリフン、ギガトシクロくキシグ、メターシク Xはオルトーフェニンン、メターフェニンン、

ドロキシストキン/ベンゼン及び1,3ーピスー 30】本発明で使用する好ましいとドロキシー末 テル:及びヒドロキノンージー(BIEドロキシ 当は以下かれむ:少なくかも―しの1,3ーアス トキシ] エトキシ| ベンゼン:1, 4ープタン [2ーヒドロキシエトキシ]エトキシ] スンポン、 3 ーピスー (2 - [2 - (2 - ヒドロキシエト **ひ:レンルシノールージー(Bーヒドロキシエチ**

30

トシー末雄颜化道は約48~約20000箱囲の を有する。本明細書で使用する分子量は完全な質 **分子量であることを理解すべきであり、それ自体** エーテル;及びこれらの混合物。好ましくは、

ひ当業者に理解されるであろう。ヒドロキシー末 帰及びアミン硬化剤は、一又は複数の飽和、不飽 香族及び獺状の基を含むことができる。さらに、

40

キシー末端硬化剤及びアミン硬化剤は一又は複数 ゲン基を含むことができる。適切なジオール、ト **心及びテトラオール基はエチレングリコール、ジ** ングリコール、ポリエチレングリコール、プロピ リコール、ポリプロピレングリコール、低分子量 トラメチレンエーテルグリコール、及びこれらの

望によりポリウレタン組成物を単一の硬化剤で製造する

て知られている。この方法では、硬化剤を添加する前に **利用できるいずれの方法も使用することができる。本分** 野でワンショット法として知られている一般に使用され ている一つの方法は、ポリインシアナート、ポリオール って不均一な(よりランダムな)流合物が得られ、かつ 得られた組成物の分子構造に対する製造者の制御がより 少なくなる。混合の好ましい方法はブレポリマー法とし 【0031】本発明のポリインシブナート、ポリオール 及び硬化剤を組み合わせるのに、本技術分野の当業者が 及び硬化剤を同時に混合することを含む。この方法によ ポリインシアナートとポリオールを別個に混合する。こ の方法により、混合がより均一となり、ポリマー組成物 がより均一となる。

2

ルの最外層トップコートのすぐ下におるゴルレボールの 少なくとも最外層中に含まれることが好ましく、該色安 [0032] 任意ではあるが好ましい充填剤成分を選択 このような充填剤の選択は所望とするゴルフボールの型 (すなわな、ワンパース、シーパース多層成分又は糸巻 の充填剤も、本発明に従う使用に適切である。有用な充 験化カルシウム、炭酸カルシウム、及びシリカ、並びに 及び種々の金属を、これらのよく知られた目的のために 必要な量で本発明のポリウレタン組成物に添加すること がたきる。ポリウフタン組成物に添加することができる 追加の成分は、ロV安定剤、及び他の弥料、並びに蛍光 増白剤、蛍光顔料及び染料を含む。このような追加の成 ることができる。しかしながら、本明細書で述べるよう に、本発明に従う一又は複数の色安定剤が、ゴルフボー 定剤は常用のUV安定剤の全てを補完し又は代替するこ き)に依存し、本技術分野の当業者に利用可能ないずれ 分を、その所望の目的を達成するいずれかの量で添加す 填剤の例は、酸化亜鉛("ZnO")、硫酸パリウム、 例えば発泡剤、ガラス及び/又はプラスチック微小球、 して、本明細書に記載したプレンドの密度を開整する。 これらのいずれの塩及び酸化物を含む。通加の充填剤、

V吸収を値は、トリアジン、スソンキキジノン、スソント 剤は、UV安定剤、ラジカル補板剤、例えば立体障害の 験化剤、消光剤、、例えばニッケル消光剤、ヒドロベル これに限定されない。充填剤、例えば2n0及びTi0 **被性を有すること、及びそれ自体がポリウレタン組成物** の色安定性に寄与できることが分かっている。適切なU リアゾール、ベンブフェノン、ベンブエート、ホルムア **ミジン、シンナメート/プロペノエート、芳香抜プロパ** なくとも一つの色安定剤を含むことも好ましい。 色安定 あるアミン光安定剤("HALS")、熱安定剤及び抗 【0033】従って、本路明のポリウレタン組成物が少 オキシド分解剤、充填剤及びこれらの混合物を含むが、 2、蘇科及び塗料がある程度のUV販収性及び/又は遮

これによった核化合物が常用の多くのゴルンボールにお ソジオン、ヘンズイミダゾール、脂漿式ケトン、ホルム ペンンピラノン、サリチレート、及びこれらの配合物を 含むが、これに限定されない。いずれの特定の理論に拘 東される意図ではないが、これらの化合物は有害なUV 光を吸収し、かの核光を客のないエネルギーに転換し、 アニリド (オキサミドを含む)、シアノアクリレート、 ける色の分解を減少させ又は阻止すると考えられてい 【0034】好まし屋換トリアジンは以下の式を有する

2

式中、Rith、OH; RzはH、アルコキシ、アルキル H; Ratt T N + N, T N + N + X + X + R tt 7 N である。好ましいペングキサジノンは以下の式を含むも キル、H;及びRsはアルキル、H、アルキルエステル エステル、ヒドロキシアルコキシ;Roはアルキル、

【0035】好ましいペングトリアソールは以下の式を 有するものを含む:

シアルキルエーテル)オキソアルキル、フェニルアルキ アルキル、 (アルキルエステル) アルキル、 (ヒドロキ ル、アクリルオキシアルキル、(ヒドロキシフェニル) 式中、R1はOH;R2はアルキル、ヒドロキシアルキ

23

る。好ましくはXはC1である。好ましいベンゾフェノ ル; RoはH、アルキル; 及びXはC1、Br、Iであ ンは以下の式を有するものを含む

エステル、アリールオキシ、ヒドロキシアルコキシ、ヒ ドロキシ(アルキルエーエル)アルコキシ、(東合した アクリロ)アルコキシエステル、oーアルキル酸エステ H;R4はH,アルコキシ、OH;及びR5はH、SOs 式中、RiはOH、アルコキシ、アルケン酸アルコキシ ル; R2はH、SO1H、SO1Na: 及びR3はH, O Na Cos S.

【0036】好ましいペングエートは以下の式を有する ちのを含む:

20

エニル、アルキル、フェニル、ヒドロキシフェニル:R アルキルである。好ましいホルムアミジンは以下の式を 式中、Riはヒドロキシアルキルエーテル、アルキルコ ル) アミノ:RitH、アルキル、OH;及びRitH、 2はH、OH、アルキル、ヒドロキン(アルキルエー) 有するものを含む:

2

式中Kiはアルキル、Kgはアルキルである。好ましいシ ンナメート又はプロパノエートは以下の式を有するもの

式中R1はアルキル;R2はアルキルエステル、シアノ; 【0037】好ましい芳香族プロバンジオンは以下の式 RitH、フェニル;及びRiはH、アルコキシである。 を有するものを含む:

5

全物で製造することができる。しかしながら、所

を含む。ポリウレタン組成物を硬化剤のブレンド

R1はアルコキシ;及びR2はアルキルである。好 ペンズイミダゾールは以下の式を有するものを含

70

・脂療式ケトンは以下の式を有するものを含む;

20

RIなアグキケわむめる。

38] 好ましいホルムアニリド (オキサミドを含 3下の式を有するものを含む:

$$R_2$$
 $+R_N$

30 RIはアルキル: R2はH、ホルムアニリド、アル **りコキシむあり、及び/又はベンズイミダンール** 好ましいシアノアクリレートは以下の式を有す

40 はフェニル、H、アルキルインドリン;及びRa 3.9】好ましいペンンピラノンは以下の式を有す RIはアルキル、アリールシアノアクリルアルキ フェニルである

RI; R2; R1; 及びR4はOHである。好ましい 50

음

を聞2002-159596

式中、Riは線状、環状、又は分岐したアルキル基であ

【0040】上記の構造は包括的であることを意図して つくであろうし、これ自体としてこれらの群もまた本発 いない。当業者は、群の間に、アイソマー構造を含む群 を越えるもの(クロスオーパー)が存在することに気が 別の組成物において適切である。適切な芳香族プロパン い。適切なベンズイミダゾールUV吸収剤は、2ーフェ 1/シー1H-ベンズイミダンーケー5ースラボン製、6I ジオンUV吸収剤は、4-t-ブチル-4゚ーメトキシ ンスンンメラメタン又はアポムソンソ、GIVSORB IV—1 1:及びこれらの混合物を含むが、これに限定されな VSORB UV-16を含むが、これに限定されない。

5; 2, 4, 4'ートリヒドロキシペンゾフェノン、MAXG 【0041】適切なペンンフェノンUV吸収剤は以下を ペン酸エチルエステル、CYASORB UV 2098; 4ー(2ーア **オノソの共中ポリケー、CYASORB UV 2128:2, 2, 1**シ NRD200; 2 -- ヒドロキシー4 -- (インオクチルオキシ) ベ ンンレヨノン、MAXGRARD 800;2ードドロキツー4ード ジヒドロキシー4,4'ージメトキシー5,5'ージスル **含むが、これに限定されない:2ーヒドロキシー4ーn** ヒドロキシームーメトキシスンプレコノン、UVIMAL 304 Tドロキシームーメトキシベンソフェノン又はジチキツ ペンゾン、CYASORB UV 24;2ーヒドロキツー4ー(2ー ヒドロキシー ヨーデシルオキシプロボキシ/ヘンソフェ オクチルオキシブロボキシ) ペンソフェノン、MARK 153 デシルオキシベンゾフェノン、UVINUL 410; 2, 2'ー ー オクチルオキシベンブフェノン、UVINUL 3008;2-0:2 - ヒドロキツー4ーメトキツーロースルボベンン フェノン又はスリンペンンン、UVIMUL NS 40:2 一(4 -ベンゾイルー3ーヒドロキツレエノキツ)ー2ープロ クリロイケギキシエトキシ)ー2ーとドロキシスソンシ ノン及び2ーヒドロキシー4ー(2ーヒドロキシー3ー

33

キシフェニル)ーちークロロベンントリアソール、TIMDV

N 327; 2-(2-ヒドロキシー3, 5-ジ-t-アミ

ルフェニル)ベンブトリアゾール、TININIM 328;3-

(2Hーベンントリアゾールー2ーイル)ー5ー tーブチ

ゲー4ーヒドロキツベンセンプロペン縣、TINUVIN 38 4:2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルー6ードデシルフェノール、TINININ 571;ベン ゼンプロパン数の3~(2H-ベンントリアンールー2 -イル) - 5 - t - ブチル… 4 - ヒ ドロキシー 1, 6 -

> に ドロキシー 4 ーベンゾイルオキシベンブフェノン、Sa 2, 4ージヒドロキシベンソフェノン又は4ーベンゲイ ツー4, 4' ージメトキシベンンフェノン、UNINUL 49; UVINUL 0 50; 2, 2'ージヒドロキシー4ー(2ーヒド ルレゾルシノール、UVINUL 400; 2, 2'ージヒドロキ 2, 2', 4, 4' - F h > t P t r t v < v / v z z / v . ロキシエトキン/ ペンメフェノン、UVIMU X-19:2 -ホベンゾフェノン、ジナトリウム塩、UVINUL 3048; esorb 105;及びこれらの混合物。

3', 4', 5, 7ーペンタヒドロキシフラボン又はクエ **【0042】適切なベンンピラノンロV吸収剤は、3,**

3

ルセチン;及びこれらの混合物を含むが、これに限定さ

れない。 適切なペンソトリアソールロV吸収剤は以下を 含むが、これに限定されない:2~〔2~ヒドロキシー **キシー5, 一(2ーヒドロキツコチル)) スンントリアゾー**

ル、MORBLOG 6000; 2-(2'-ヒドロキシー5'-メタ クリイルオキシエチルフェニル) -- 2H -- ベンゾトリア

ペングトリアゾール、TINUVIN 329:2-(2'-ヒトロ

5-(1, 1, 3, 3-デトラメチルブチル)フェニル]

特開2002-159596

ル)ベンブトリアゾール、FINIWIN P: 2 - (2' - ヒドロ キシー3'ー880~ブチルー5'~t~ブチルンHール)ベ シー6'ー tーブチルフェニル)ベングトリアゾール、TI ングトリアゾール、TIMUVIN 350; 2 - (2' - ヒドロキ NUVIN PS: ビス [2ーヒドロキシー3ー(2 Hーベンン トリアゾールー2ーイル) - 5 - オクチルフェニル] メ タン、TIMUVIN360;及びこれちの混合物。

2

シフェニル) エタンペンントリア ソール、TIPEBZT;5 ー

ールーセーイル) - 4ードドロキシベンガンプロベン酸 トリアゾール-2-イル)-5-1-ブチルー4-ヒド ロキツベンガンプロベン製オクチルエステル、TINUVIN

tープチルー3ー(5ークロロー2Hーベンソトリアソ オクチルエステル及び3ー(5ークロロー2Hーベンゾ

ソール、NORBLOG 7966; 1, 1, 1-トリス(ヒドロキ

【0043】適切なペン/エートロV吸収剤は以下や合 tーブチルー4ーヒドロキシベンゾエート、CYASORB UV 300; エチルー4ー [[(エチルフェニルアミノ)メチレ チル3ーと ドロキシベンジュート文は4ーt-グチルフ 物。適切なペンンキサジノンUV吸収剤は2,2'-(p ン、CYASORB 3638及びこれらの混合物を含むが、これに 2908;3 -ヒドロキシフェニルベンブエート、SEESORE 限定されない。 適切なシンナメート又はプロペンHート O A 吸水が行、シメヤチ(デーメーヤッ人ンンンアン)か ソ] アミノ] ベンゾニート、GIVSORB UVー1:フェニル ト、TINUVIN 120;4ービス(ポリエトキン)アミノ酸ポ ェールサリチレート、Seesorb 202;及びこれちの組合 ロネート、SANDUVOR PR 25; 3 - (4 - メトキツフェニ ル)ー2-プロペン酸2-エチルヘキシルエステル又は **ギクチケローメトキツツンナメート、UVINIC 3039;及** リエトキシエチルエステル、UNINUL P 25;4ー t ーブ むが、これに限定されない:ヘキサディル3,5-ジ ト、SEESONB 201; 2, 4ージーtーブチルフェニルー 3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベングエー 2~ヒドゥキシベングエート又はフェニルサリチレー **ーレドリフン)シー3, コースンンサキシソー4ーギ**

20

ーヒドロキシフェニル] - 1 - オキソプロピル] - α -[3- [3-(2H-ペンントリアゾールー2-イル)-5ーtーブチルー4ーとドロキシフェニル] ー1ーオキ ソプロピル] ポリ(オキシー1, 2ーエタンジイル)、11 ブチルフェニル)ペンゾトリアソール、TIMUVIN 320; 2 コル)ー5-クロロー2Hーベンントリアゾール、TINUV N 326; 2-(3', 5'→ジ-t-ブチル-2'-ヒドロ

HUVIN 1130;2-(2-ヒドロキシー3, 5-ジーt--(3-Eドロキシー3-t-ブチルー5-メチルンス

-1, $2-エタンジイル)及び<math>a-[3-[3-(2H^{-}$ ペンントリアンールー2ーイル)ー5ー1ープチルー4

→1 →オキソプロピル] →ω→にドロキシボリ(オキシ

ーイル) -- 5 -- tーブチルー 4 -- ヒ ドロキシフェニル]

109: a-[3-[3-(2Hーペンゾトリアゾール-2

リロイル)オキシ] - 2, 2 - ビスー { [(2 - シアノー プロパン、UVINUL 3030;2ーシアノー3ー(2…メチル **ルンェニルアミノ)メチワン] アミノ] ベンゾエート、G** (3ーエトキシフェニル)ード・- (4ーインドデンルフェ ニル)オキサミド、SANDUVOR 3206:Nー [5ーtーブチ 及びこれらの混合物を含むが、これに限定されない。通 これらの混合物を含むが、これに限定されない。適切な IVSORB UVー2:及びこれらの混合物を含むがこれに限定 UV吸収剤は以下を含むが、これに限定されない:Nー リデンシーロ、 Lーカンファー、GIVSORB UV-15;及び ホルムアミジンU V 吸収剤は、エチルー4~ [[(メチ 3ーピスー [(2'ーシアノー3, 3'ージフェニルアク 切な脂瘍式ケトンUV吸収剤は3~(4ーメチルベンジ されない。 適切なホルムアニリド (オキサミドを含む) ルー2ーエトキシフェニル) - N' - (2 - エチルフェニ 【OO44】適切なシアノアクリレートUV吸収剤は、 ト、UVINUL 3035、2 - エチルヘキシル-2 - シアノー 3. 3ージフェニルアクリレート、UVINUL 3039; 1. インドリニル)メタクリレート、UV吸収剤Bayer340; エチルー2ーシアノー3、3ージフェニルアクリレー 3'、3'ージフェニルアクリロイル)オキシ]メチル) びこれらの融合物を含むが、これに限定されない。

40

(2.Hーベンントリアゾールー2・イル)ー5ー tープチ

ルー4ーヒドロキシーメチルエステル、TIMUVIN 840; 2- [2-ヒドロキシー3, 5-ピスー(1, 1ージメ ル、TIMUVIN 900; 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール- 2

チルベンジル)フェニル] -2H-ベングトリアソー

ーイル)ー6ー(1ーメチルー1ーフェニルエチル)ー4 **-(1, 1, 3, 3ーデトラメチルブチル)フェノール、**

へキサンジイルエスデル及びベンゼンプロペン酸の3-

20

ン酸、C1-aの分岐した及び線状のアルキルエステル、I

IMWIN 99; 2 - (2 - ヒドロキシー 5 - メチルフェニ

ル)ー5ーtーブチルー4ーにドロキシベンゼンプロパ

FINUNIN 928 : 3 - (2 H - ベンントリアソール- 2 - イ

エトキシフェニル) アミド、UVINUL FK 4105;及 ・N' - (2 - エチルフュニル)オキサミド、TINUVI きせミド、TIMWIN 315; Nー(2ーエトキシフェ 2H-ベンズイミダゾール-2-カルボン酸

1ソフィデンシャルトリアジン粉導体、TIMB/IN 1 -トリメンチルシクロヘキシルサリチレート又は |-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 6-トリアジ ーイル)ー5…くキシケギキシレエノール、TINUV , 3, 5ートリアジン、UVIMUL I-150;及びこ ンチルサリチレート、NEO HELIOPAN HAS:メンチ 4 6】適切なトリアジンUV吸収剤は以下を含む 7 阡;2 — [4 — ((2 — ヒ ドロキシー3 — ドデシ れに限定されない:2-[4,6-ビス(2,4 **−5−オクチルオキシフェノール、CYASORB UV 1** ーアミノペンゾエート、NEO HELIOPAN MA;及び シプロピル) オキン)ー2-ヒドロキシフェニル] 6ービス(2. 4ージメチルフェニル)-1,3, リアジン、I.INUVIN 400; 2, 4, 6ートリアニ ロー(カルボー2' ーエチルヘキシルー1'ーオキ 県合物。適切なサリチレートUV吸収剤は、3. チルフェニル)ー1, 3, 5ートリアジンー2ー の阻合物を含むが、これに限定されない。

20

、NJのサイテックインダストリーズ社(Gytao l /のデススペンナンアィーケミから大社 (Chiba S :y Chemicale Corporation)から市場を通じて入 if社 (BASF Corporation) から市場を通じて入手 es Inc.)から指摘を通じて入手可能であり;SA もり:CYASORBSはウエストパターソン(West Pat llariant Corporation)から市場を通じて入手可 であり; UVINULSはシャーロット (Charlotte)、 はシャーロット (Charlotte) 、NGのクラリアン り;NORBLOGSはティチュスピル (Titusville)、 4 6】 I INUVINCIA 包はタリータウン(Tarrytow

30

するものより効果が低いことがわかっている。

ャンセンファーマシューティカ (Janesen Pharma ピッツバーグ (Pittsburgh) 、PAのアクロスオル クス (AGROS Organics) から市場を通じて入手可 り;MAXGARDSはエルドラド (ElDorado)、ARのガ 通じて入手可能であり; SEESORBSは大阪、日本の **L成(Shipro Kasei)から市場を通じて入手可能** コケイミカル (Witoo Chemical) から市場を通じ 可能であり:GIVSORBSはジュネーブ、スイスのジ ソーローフ丼(Givauden-Roure Corp.) から拒縁 boro) 、私Jのくートソアソドライトー (Haerman インダストリーズ (Garrison Industries) から : WRK化合物はオークランド (Dakland) 、NJの て入手可能であり; NEO HEL IOPANSはテテルボロ 1)から市場を通じて入手可能であり;クエルセ mer)から市場を通じて入手可能である。

ば二様化チタン、酸化亜鉛、硫酸スリウム、ベイオワシ トラマリーンブルー、及び他の青色顔料;及びこれらの 9;2-エチルくキンルローメトキシシンナメート、MEO ンナメート、NEO HEL 10PAN £1000; 2ーエチルヘキシル 混合物を含む。特に好ましい館様では、少なくとも――0 ン組成物の約1%より多い量でUV吸収剤が存在する場 合には、UV吸収剤は液状である。適切な液状UV吸収 ペンンエート、NEO HELIOPAN MA; TINUVIN 99; TINUVIN 384; TIMBVIN 213; TINUVIN 1130; TIMBVIN 109; TINU のUV吸収剤は液状である。 好ましくは、全ポリウレタ ンチガシクロヘキシグサリチワート又はボモメンチブサ リチレート、NEO HELIOPAN HINS:メンチルーゥーアミノ ト、パリオゲンブルー(PALIOGEN Blue)L 6385、ウル HELIOPAN AV; UVINUL P25; イソアミルローメトキシシ **サリチャート、NEO HELIOPAM OS**; 3, 3, 5ートリメ /IN 400; TINUVIN 571; SANDUVOR 3206; MAXGARD 800 朝は以下を含むが、これに限定されない:UVIMUL 303 MARK 1535; GIVSORB UV-1; 又はこれらの混合物。

も束される意図はないが、UV吸収剤のピーク吸収とポ 場合であっても、ポリャーの吸収により近い波長で吸収 は、約290m~約350mのいずれの敬長においても 約290m~約350mの液果において約10,000 最も好ましくは、約290m~約350mの改長におい ホル¹・cmr′の eを有する。どのような特定の理論にも リャー組成物のそれとのスペットルを適合させることに よって最も理想的な色及び光の安定がもたらされると考 えられている。例えば、ポリウレタン組成物より高い波 長に吸収極大を有するUV吸収剤は、吸収の増幅が低い 大巻10,000L·北小1·四1~卷20,000L· L・モルー1・cm-1~巻30,000に・モルー・cm-1の、 を有する。さらに好ましくは、選択したロV吸収剤は、 [0048] 好ましい態様では、選択したUV吸収剤 約10,000L・モル^'・cm'より大きい吸光係数。

ある。これらの例はTINUVIN 328、NORBLOGGOOO、NORBLO C 7966, CYASORB 2337, TINUVIN P. GIVSORB UV-13, C [0049] 好ましくは、UV吸収剤は、非一水素結合 中で測定した場合に約280mm~約400mmの間で周所 吸収極大を有する。 UV吸収剤は約300mm~約360 面の調で、より好ましくは約3.1 5mm~約3.4 0 mmの間 で単一の局所極大を有することができる。例は、SANDUV り、かつ第2のものは約3.2 Onm~約3.7 Onmの個域に ASORB 3638、UVIMIL D50, CYASORB UV 24、及びこれら 熔煤、倒えばクロロホルム又は塩化メチレンの希釈溶液 OR VSU, UVINUL 3030, SANDUVOR PR 25, GIVSORB UV-1 最も好ましくは、UV吸収剤は二つの局所吸収極大を有 5及びこれらの混合物を含むが、これに限定されない。 し、第1のものは約2.85mm~約3.15mmの館域にあ の混合物を含むが、これに限定されない。

【0050】どのような特定の理論にも拘束される意図

30

47]他の適切なUV吸収剤は、無機額料、例え

9

物職2002-159596

ジニル)マロネート; ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチ ルー4 - アペリンコル)セスセート;及びこれの配合

とも一つ有するものを典型的には含むが、これに限定さ 【0051】適切なHALSの例は以下の構造を少なく

20

5 00 | RGANOX 245, IRGANOX 1010, IRGANOX1076, IRGANO のCYANDXS 790及び1791;クラリアント社 (Clarient Co ヒドロケイヒ酸及びC1-9分岐アルギルエステル、IRM どのような特定の理論にも拘束される意図はないが、熱 が、これに腹症されない:チバスペシャリティーケミカ ン, IRGANOX 1010; 3, 5ージーtー4ーヒドロキシー 安定組及び抗酸化剤は熱-酸化分解からポリマーを保護 ルズ社 (Ciba Speciality Chemicals Corporation) か クインダストリーズ社 (Cyteo Industries Inc.) から rporation) からのSAMDOSTAB P—EPO;BASF社からのUVI NULS2003 AO及び2012 AO; トリス(モノーノニルフェニ レエート及びULーαートコフェロール、UVINUL 2012 A X 1135、IRGANOX 5057及びIRGANOX MD 1024;サイチッ ル)ホスファイト、UVINUL 2003 AO;1 — グリセリルオ 0:トリエチレングリコールピスー93-(3'-tープチ ハー4. ーヒドロキシー5. -メゲル-フェニル)ープロ しーンチンにドロキシヒドローツンナメート)] ーメタ OX 1135:アリールホスホナイト. SANDOSTAB P-EPQ; トリス(モノーノニルフェニル)ホメファイト、NAUGARD ピオネート、||NGANOX 245: テトラキス [3, 5ージー すると考えられている。これらの安定剤は以下を含む P:及びこれらの混合物。

[0052] 抗酸化剤としても適切なものは以下を含む ιーブチルーフェノール):4,4' ーブチリデンービス 4' ーチオービスー(2・t・ブチルー5・メチル・フェ ロキノン:ボリヤー性の立体障害のあるフェノール;オ クタデンルー3ー(3′、5′ージーtーブチルー4′ーヒ ンナメート)メタン:トリス(3, 5-ジーt-ブチルー 4ーヒドロキンパンジケ)インシアメワート:2,2,1 が、これに限定されない:多くの立体障害のあるフェノ ール、例えば2,6 — ジーtーブチルー4ーメチルーコ エノール:2, 6…ジーt~ブチル~4~ノニル~フェ メチルーフェノール);2,5ージー1ーアミルーヒド ドロキシフェニル)プロピオネート;テトラキスメチレ ソ(3. 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシとドロシ チオジエチルビスー(3, 6ージーtープチルー4ーヒ ノール);2,2' ーチオービス(6ー t ーブチルー4ー ノール:2,2' - メチレン・ピス~(4 - メチル→8-**-(2-tーブチル-5-メチルーフェノール);4,**

ヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペ 2;ビス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペ リジニル)セパセート、ピスー(1, 2, 2, 6, 6ーペ はないが、ラジカル補足器、例えば立体障害のあるアミ ン光安定剤は一義的には遊離ラジカル補足剤として作用 すると考えられている。市場から入手可能な例は以下を リジンエタノールのジメチルスクシネート、TINWIN 62 ンタメチルー4ーピペリジール)セスセート、FINIMIN 7 65;及びチバスペシャリティーケミカルズ社 (Giba Spe 2, 8, 6ーテトラメチルー4ーピペリジィル) セバヤ ーチトラメチャー 1ーピペリジンエダノールのジメチル CHIMASSOREZ020;サイアックインダストリーズ社(Cyte o Industries Inc.) からのCYNASORB UV-3581:シャー Corporation) からのSANDUVOR 3070; BASF社からのJUVIN ペリジニル)ーホルムアミド) 、UVINUL 4050 H;4ーヒ ジンエタノールのジメチルスクシネートポリマー、TIM VIR 622LD; 立体障害のあるアミン; SANDUVOR 3070; 3 (2, 2, 6, 6ーテトラメチル)ピペリジニル]シロキ キシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジニ ート、TIMUVIN 770;4-ヒドロキシー2,2,6,6 1,3,3一テトラメチル(ブチル)アミノ]ーsートリ [(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)イ ミノ】、CHIMASSORB 844:及びチズスペシャリティーケ n) かちの1, 6-ヘキサンジアミン、N、N'-ビス-オン、UVIKUL 4049 H; N, N'-1, 6-ヘキサンジイ ルピス [N-(2, 2, 8, 8ーテトラメチル-4ーピ ドロキシー2。2、6、6ーテトラメチルー1ーピペリ **含むが、これに限定されない:ピスー(1 - オクチルオ** 2, 2, 6ーペンタメチルー4ーピペリジニル)マロネ ロット (Charlotte) 、NCのクラリアント社 (Clarient UL 4049 H及び4050 H; ピスー (関換) ヘデロ多環状ジ ードデンルー1ー(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4 ーピペリジルーピロリジンー2、5ージオン、CYASORB ル)セパセート、TINUNIN 123、nーブチルー(3, 5ー アジン-2, 4ージイル [(2, 2, 6, 6ーテトラ ジーューブチルー4ーヒドロキシベンジル) ビスー(1, — F., TIMUVIN 144, TINUVIN 292, TINUVIN 400, 4— ミカルズ社 (Clba Speciality Chemicals Corporatio (2, 2, 8, 8ーチトラメチルー4ーピペリジニル)、 UV-3581;ボリーメチルプロピルー3・オキシー [4 ciality Chemicals Corporation) かちのピスー (2, スクシネート、CHIMASSORB 119;ポリ [[6ー(1, メチケームーアペラジア)イベノ] くやサメサワン

20

(3, 5ージー1ーブチルー4ーヒドロキンベンジル) ビ

スー(1, 2, 2, 8, 6ーペンタメチルー4ーピペリ

ーピペリジニル)ーセパセート; ピスー(2, 2, 6, 6

サン;ビスー(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4

ーナトンメチルー4・ピペリジニル)ーセパセート: ビ

スー(1ーオクチルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメ

チルー4ーどペリジニル)セバセート:nーブチルー

£

5.3] 他の適切な抗酸化剤は以下の一般構造を有 **脊髄帯のあん**シェノール ゾこれらの准合物。

07

RI及びRitteーブチル猫、アルキル猫、又はオ ウキワンだあり。以下の一般構造を有するボスン

29

RI、R2及びR1はアルギル越又はフェニル基で 以下の一般構造を省するチャゴステル:

2. R3及びR4はアルキル基であり;及びこれら

:トリインデシルーホスファイト:トリラウリル ファイト;及びこれらの混合物も適切な抗酸化剤 ージー t ープチルーフェニル) ホスファイトプラ トに魅力を懲3%);ピスー(2,4ージーtーン ホスファイト : ジフェニルーインデシルーホスフ かつ多くのチオエステル、例えばジーラウリル テアリルー3, 3ーチオジプロピオネート(ホス トラキスー(2, 4ージー tープチルーフェニル) **ーアフェリフソージギスギナベト・トリスー(b** 54] ホスファイト、倒えばトリスー(2, 4ー フェニル)ペンタエリスリトールージホスファイ トフェニル)ホスファイト・ジインデシルーフェ -ブチル-フェニル) ホスファイト; トリスー

- 3, 3' - チオージプロビオネート;及びこれらの微 合物も適切な抗酸化剤である。

考えられている。第1の過程は、ロングレンジエネルギ 一転移又はフォレスターメカニズムであり、これは双極 項状態の消光で観察される。発色団と消光剤との間の距 機は5又は10mmであることができるが、発色団の放出 い典型的なUV吸収剤による可能な安定化メカニズムで あると考えられてきた。このメカニズムによるカルボニ 【0055】消光剤は、プラスチック材料中に存在する 第色団が吸収した光エネルギーを受け継ぎかつそれを効 **卑的に処理して分解を防止することができる光安定剤で** ある。 熟又は蛍光又はリン光放射のいずれかによってエ ネルギーを消失させることができる。励起した発色団か ら消光剤へのエネルギー転移を生じるために、消光剤は 核転移は二つの一般的なメカニズムに従って選行すると 子-双種子相互反応に基ろいており、通常励起した一貫 スペクトルと消光剤の吸収スペクトルとの間に強い道な **ル化合物の消光が何度か仮定されたが、明確に示された** は、吸光係数が10,000L・モルー・ローより大き ドナーより低いエネルギー状態を有している必要があ る。いずれの特定の理論に拘束される意図ではないが、 りがあることが条件である。フォレスターメカニズム ことはなかった。

版移である。効率的な転移が生じるためには、消光剤と ル] ニッケルー2ーエチルヘキサノエート;ローブチル このことは、遊成可能な安定化が消光剤の濃度及び励起 したドナーの寿命に依存することを意味している。励起 とを考慮すると、三重項状態からのエネルギー転移がよ [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルプチル)ーフェニ アミンーニッケルー2, 2'ーチオピス(4ー1ーオクチ ルフェノレート): ニッケルーピスー [2, 2, 一チオピ ス(4-t-オクチルフェノレート)] : 及びこれらの混 合物を含むが、これに限定されず、これらはすべてチバ 杜 (Gibs Corporation) から市場を通じて入手可能であ 【0058】滑光剤が作用する可能性がある第2の型の 過程は、いわゆる接触、又は衝突、又は交換エネルギー した三重項状態の寿命が一重項のそれと比較して長いこ **発色団との間の距離は約1.5mを越えてはならない。** り好ましい。適切な消光剤は、チオピスー2, 2'ー

9

てポリウレタン組成物に色安定化がもたらされる時間が カバー組成物の色安定化が適切なDV吸収剤によって行 われる。この修築では、これらの"反応性" UV安定剤 アポリケー成分の一つに結合している。 脚輪に 有味さる ことはないが、安定剤がこのような形で結合することに より安定剤がポリマー外へ移動するのが防止され、従っ 【0051】本発明の他の態様において、ポリウレタン は、ポリマー主動に直接化学的に結合しており、通常ブ (in situ) UV吸収剤は、どベリジンをベースとする 長くなると考えられている。好ましいその場における

り好ましくは約1.0質量%~約5.0質量%、最も好 ましくは約3.0質量%~約5.0質量%存在させる必 %~約3質量%、より好ましくは約0.05質量%~約 量%の量で存在する。好ましい態様では、色安定剤パッ ケージロ少なくとも―しのD V 吸収剤と少なくとも―-C のHAL Sを含む。好ましくは、UV吸収剤のHAL S に対する比率は、約1:1~約100:1、より好まし くは枯7:1~約70:1、最も好ましくは約30:1 **化合物を含むが、これに限定されない。少なくとも一つ** のNV安定剤を、約0.1質量%~約6.0質量%、よ 要がある。HASLが存在する場合は、約0.01質量 2質異%、最も好ましくは約0.1質量%~約1、0質 ~約60:1である。

くとも一つのUV吸収剤と少なくとも一つのHALSを 含む。好ましくは、UV吸収剤のHALSに対する比率 は約1:1~約80:1、より好ましくは約7:1~約 50:1、最も好ましくは約30:1~約50:1であ る。明暗(それぞれ白と黒)に改受性である桿状体及び 色に応答する錐体から成る人の可視系は数学的モデルを 使用したシュニアートできることが、本分野の当業者に は周知である。既存の全てのモデルは色分光計(又は色 度計)から得ることができる材料の可視スペクトルから 値を誘導しており、これらの計器は電磁気スペクトルの うちたトに見える範囲 (約400~740mm) の範囲に おける(不透明試料に対する)反射光の強度を測定して [0058] 他の藺様では、色安定剤パッケージは少な

いて周知の標準的な色系である。参照と試験試料との間 方向の両者を示す。従ってCIELCh及びCIELA [0059] CIELCh及びCIELAB系は、対象 の有効な"色"を記述するために色及び外観の分野にお の色の相違をC1ELCh叉はC1ELAB値によって 容易に表現することができ、この値は強度と色の相違の を測定するのに使用できる。CIELChスケールは試 料の"色"を、円筒状の極性等位系において三つのパラ 試料の嗜度及び明度、 (無及び台) 成分を規定する。例 0。の織囲の角度として表され、ここで、0。=赤、9 メーターに分解する。 CIELCh系において、L*は えば1.値100は純白、又は全被長での完全な反射で あり、一方、し*値のは純黒、又は光の全液長の吸収で B来のいずれかを本発明のポリウレタン組成物の"色" ある。しかしながらC*は、クロマ (粉度) の測定値で あり、色空間の中心 (L・粒) からのペクター阻棄であ る。色質 (Pa) は第3のパラメーケーで、0°~36 0°=黄色、180°=緑、270°=青である。

る傾向にあり、かつわずかに高くドリフトして緑色を帯 ととされた。色瞬は90°近く(すなわち黄色)に止ま て、強張していないゴルフボールカパーが劣化するに従 v. L・値が減少し (暗くなり) かつC・値が増加するこ [0060] 通常の使用の間にUV光への暴露によっ

ぴた黄色に又はわずかに低くドリフトして赤みを帯びた に色質角30。にだって移動するので、この場合は、C て、本発明の目的のためには、例えば、塗装していない 黄色になる。これは、彩度で*の増加より相対的に微細 で復覚で路職できる変化が小さい。C・の増加が本質的 カバーの初期の*値を最小化し(黄色を少なくし)、か *値が大きくなるとより黄色くなると考えられる。従っ つUV照射に曝すことによる時間経過に対するC*の増 加、C*の増加率又は好ましくは両者を限止又は防止す ることが望ましい。初期1・値を最大化し(白に向け

て)、かつUV又はゴルフボールの外観に同様に不利な 作用を及ぼす他の服射に曝すことよって生じる、時間経 過に従って黒に向かうその減少を阻止又は防止すること

2

記載に従って操作する。QUVに2時間曝した後、本発 する必要がある。QUVに4時間隠した後、本発明のポ 3より小さいC*値及び約83より大きいL*値を有する 【0061】好ましくは、本発明のポリウレタン組成物 Vに曝した後、本発明のポリウレタン組成物は、好まし V灯を含む町家住試製系であり、クリーブランド、オベ 明のポリウレタン組成物は好卖しくは、約25より小さ いC•値及び約85より大きいL•値を有し、好ましくは 約20より小さいC*値及び約85より大きいL*値を有 は、約5より小さい初期C*値及び約87より大きいし* くは約20より小さいC*値及び約86より大きいL*値 イオのO-Panelが製造したおり、ゴルンボールを確実に る。QUV及びUV灯をASTMーG53 (現ASTMーG154)の 膣及び約83より大きいし。値を有し、好ましくは約2 値、好ましくは約4より小さい初期□*値及び約87よ を有し、好ましくは約15より小さいC*値及び約68 より大きいし*値を有している必要がある。QUVはU り大きいし。値を有することが必要である。1時間QU リウレタン組成物は好ましくは、約25より小さいC* UV照射に映すと当業者が認識するように変形してあ 必要がある。

30

Vに4時間曝した後、本発明のポリウレタン組成物は好 して測定できる。QUVに1時間曝した後、本発明のポ する。QUVに2時間曝した後、本発明のポリウレタン 22より小さい、より好ましくは約15より小さい、最 直における変化、それぞれΔC*及びL*も時間の関数と リウレタン組成物は好ましくは、約-4より大きいAL さい、より好ましくは約20より小さい、最も好ましく 【0062】本発明のポリウレタン組成物のC*及びL* *値及び約22より小さい、より好ましくは約15より 小さい、最も好ましくは約12より小さい4C*値を有 組成物は好ましくは、約一4より大きいAL*値及び約 5好ましくは約13より小さいAC*値を有する。QU ましくは、約~7より大きいAL*値及び約26より小 ±約18より小さいΔC*値を有する。一つの膨緩で

は、本発明は、コア、内部カバー層、及び外部カバー層

30

ŝ

3. ーチオージプロピオネート:ジーステアリル

3, 1270m(巻0, 03~巻0, 05インチ)

它して約20~約80ショアロ硬度、より好まし くは相対的に柔らかいポリウァタン材料で製造す 40~約70ショアD硬度、最も好ましくは約8 53】本明細書で述べたように、外部カバー爾を こ、外部カバー層の材料は、ASTM D2240-00で測 内80ショアD硬度より小さい、好ましくは約7 r D硬度より小さい、最も好ましくは約20ショ 65.5ショアロ硬度を有するべきである。本発明 bパ~~層を、それが含まれる場合は、本発明のポ アン組成物を含む当業者に利用可能ないずれの材 b製造することができるが、固く、曲げモジュラ 、反発弾性のある材料から製造することが好まし 「D~約70ショアD硬度を有する。内部カバー /人は於0.050864~約0.122464(物 2インぞ~苍0、08イン炉)、最も好出しへは |インチ) たもる。午後の内部カベー腫や、多種 対的に固く (約60ショアロ硬度より大きい)、 できる。好ましくは、任意の内部カバー層は、少 **>約65ショアD、より好ましくは約65~約7 ましくは、内部カベー猫の材料は、ASIM D2240-**ないが、好ましくは約0、0254cm~約0、2 **■(答0.01/1/4/巻0.08/1/4)、け** 5.は長型的には80、2.5.4cm (0、1 インヤ) より大きい) 反発禅性のある材料から製造する 1762~約0, 1016cm (約0, 03~約

、アスが高いアイオノケー掛脂及びそのブレンド これらのアイオノマーを、3~12の炭素原子 5不飽和モノー又はジーカルボン酸及びそのエス なる群から選択する少なくとも一つの物質によ こよって得ることができる (ポリマーは約1~5 5の不飽和モノー又はジーカルボン酸及び/又は (テルを含む) 。さらに詳細には、該験-含有エ tポリャーアイオノマー成分はE/X/Yコポリ よばポリマーの0~約50 (好ましくは0~約2 5好ましくは0~約20)質量%存在するアクリ (好ましくは少なくとも約16、より好ましくは 4】内部カバー層のうち好ましいのは固く、曲 * オレフィンのポリマーに交差金属結合を供給す スはメタクリレートであり、Yはポリマーの約5 ぎみ、ここでEはエチレン、Xは軟化コモノマ 、D硬度を有する。

少なくとも約16~35、最も好ましくは少なくとも約 されてアイオノマーを形成している。代表的な腰ー含有 ナチルアクリレート、エチレン/メタクリル酸/nープ タクリレート、エチレンノアクリル酸/メチルアクリレ メチルアクリレート及びエチレン/アクリル酸/メチル 1 8 ~20)質量%存在するアクリル酸又はメタクリル 鞍であり、カチオン、例えばリチウム、ナトリウム、カ リウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、船、ス ズ、亜鉛、又はアルミニウム又はこれらのカチオンの組 合せにより、酸部分が1~90%(好ましくは少なくと も約40%、最も好ましくは少なくとも約60%)中和 エチレンコポリマーは以下を含む:エチレン/アクリル ロープチルアクリレート、エチレン/メタクリル強/ロ **ーレチガアクリレート、 キチワン/メタクリル観/イン** ープチルアクリレート、エチレン/アクリル酸/イソー チルメタクリレート、エチレン/アクリル酸/メチルメ エチワンノメタクリル微/メチガメタクリロート、及び **ユチャンノブクリル酸/nーブチルメタクリレート。好** ましい数一名有エチレンコポリャーは、エチレン/メタ クリル酸、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリ **小飯/niンチルアクリマート、エチワン/アクリル酸** アクリレートコポリマーを合む。最も好ましい戦ー合有 **ドチワンロボリレーは、ドチワン/メタクリル数、ドチ** レンノアクリル酸、エチレン/(メタ)アクリル酸/ロ **ーンチルアクリワート、 Hチワン/(メタ)アクリル製** /ユチルアクリレート、及びエチレン/ (メタ) アクリ ケ酸/メチルアクリワートコポリャーかある。 これちの イ・ゲュポンドロキーメアンドロンスパー (E. l. DuPo nt de Nemours and Co.) かち、iOTEKの商品名でエクソ 酸、エチレン/メタクリル酸、エチレン/アクリル酸/ 人n ープチルアクリレート、 Hチレンノメタクリル酸人 アイオノケー樹脂を倒えば、SINLYNの商品名でイー・ア 一ト、コチレンノメタクリル酸ノメチルアクリレート、 切なSURLYNSはSURLYN 8140及びSURLYN 8546を含み、そ ン(Exxon)から市場を通じて入手可能である。特に適 れぞれ約19%のメタクリル微含量を有している。 9

アイオノマー樹脂に限定されない。その代わりに、本発 明は、実質上全ての相対的に固く、曲げモジュラスが高 ゴールの他の材料と譲合するものを内部カベー腫として 材料の例は、熱可塑性又は熱硬化性ポリウレダン、熱可 塑性又は熱硬化性ポリエーテルエステル又はポリエーテ ルアミド、熱可塑性又は熱硬化性ポリエステル、動的に **加硫したエラストゥー、宮能化したスチレンーブタジエ** ンエラストでし、メタロセンポリャー、又はこれらの痛 HYTRELの商品名でデュポン(OuPont)から市場を通じて 入手可能である材料を含む。適切な熱可塑性ポリエーテ く反発弾性のある当業者に公知の材料であって、ゴルフ **更用できることを意図している。他の適切な内部カバー** 合物を含む。適切な熱可塑性ポリエーテルエステルは、 【0065】しかしながら、内部カバー層用の材料は、

8

エポキシド、ウレタンアイオノマー、アクリロニトリル **ーブタジエンースチレンコポリャー、ポリスルホン、及** び熱再塑性及び熱硬化性ポリウレタン、及びこれらの組 む。内部カバー層用の他の適切な材料は、ポリカーボネ ルアミドは、PEABAXの商品名でエルフーアトケム(Elf -- Atochem)から市場を通じて入手可能である材料を含 一ト、ポリイミド、ナイロン、ポリアミド、ポリ尿素

2

糸及び該糸の製造方法を、ボール中に存在するいずれの 【0066】種々の材料特性、寸法、断面形状を有する 糸巻き層にも使用することができる。変更が可能な糸の 材料特性は、極限又は極大延伸及び引っ張りモジュラス 推、ガラス、炭素又は種々のポリマー材料から製造する (プロジワン)、 おりイチワン、 ポリアミド、 ポリケト ジシクロ ヘキシルメタンと ドデカンジカルボン酸のロボ (DuPont) から市場を通じて入手可能である。他の適切 って変わることができる。好ましい糸はエラストマー性 であり、グラファイト糸は他の入手可能な糸の型より好 ましくない傾向にあるが、それはセンターの周りに糸を を含む。例えば糸を、本発明のポリマー組成物を含む構 リマー、例えばGUIAMであり、これらの全てはデュポン プレンゴムのブレンド、及び約40%より少ない天然ゴ ポリ(pーンメイレンデレンタレート)、例えばKEVLA R、ポリ(アクリロニトリル)、例えばORLON、ジアミノ ことができる。適切なポリマーは、ポリエーテル尿素、 例えばLYORA、ポリエステル尿素、ポリエステルブロッ な糸材料は、olsーポリインプレンゴム、好ましくは少 なくとも約60%の二つの合成のis-1,4-ポリイン **ムを含む。合成ois-1,4-ボリイソプレンゴムは少** なくとも約90%のois-1,4-含量を有することが 好ましいが、ois-1, 4-含量はそれぞれのゴムによ ン、ポリ(エチレンアレンタレート)、例えばDAGROM、 勢くときに該糸に張力をかけることが困難なためであ クコポリマー、例えばHYREL、インタクチックーポリ

20

30

している。本明細書で使用されているように、大きなコ アは、少なくとも約3、8 1cm (1、500インチ)の 直径を有している。中実コアのための材料は、ベースゴ ム、架橋樹、充填剤及び共一架橋剤又は開始剤を有する 組成物を含む。ペースゴムは典型的には天然又は合成ゴ ムを含む。好ましいペースゴムは、少なくとも40%の 望の場合には、ポリブタジエンを、本分野で公知の他の エラストマー、例えば天然ゴム、ポリイソプレンゴム及 ぴ/又はスチレンーブタジエンゴムと混合して、コアの 性質を変性することができる。架橋剤は好ましくは不飽 和脂肪酸の金属塩を含み、これは例えば3~8の炭素原 子を有する不動和脂肪酸、例えばアクリル酸又はメタク は大きな中寒のコアであり、約80より小さい圧縮を有 【0087】本発明の特に好ましい態様において、コア cisー構造を有する 1,4 ーポリプタジエンである。所

梅陽2002-159596 ノメタクリレート、又はこれらの隅合物を合み、ここで リル酸の亜鉛塩又はマグネシウム塩である。適切な架橋 刺は金属塩ジアクリレート、ジメタクリレート、及びモ 核金属は、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ア ルミニウム、ナトリウム、リチウム又はニッケル又はこ

ド、1、1ージ(エーグチルペルオキシ) 3、3、5ート リメチルシクロヘキサン、8ー8′ ピス(ヒーブチルベル 名、ジアクリレートーベルオキシドシステムにおいて物 れに代えて使用して、適切なコア組成物とすることがで きる。本明細書で使用するように、コアについての『充 填剤"という用語は、コアの密度及び他の性質を変化さ せるのに使用することができるいずれの化合物又は組成 物をも含む。充填剤は典型的には、酸化亜鉛、硫酸パリ (リサイクルしたコア技学を整路した30メッシュの粒 子としたもの)及び類似物を含む。カバー又は中間隔に 関して本明細書に記載した充填剤のいずれも、この固形 【0068】開始剤は、硬化サイクル中にするいずれの ブチルペルオキシド、又はこれらの混合物を含む。 コア はジアクリワートーペルオキシドコアシステムにおいて 2, 5ーツ(tーンチガペルオキツ)くキサン、ツーtー 約5~50pphのZnOを含むことができる。酸化亜鉛 5~5 Opphの酸化カルシウムと組み合わせて、又はそ **ナキシシジインプロピルペンゼン、2,6ージメチルー** ウム、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、フジンド 公知の重合開始雑であることができる。適切な開始剤 は、ペルオキシド化合物、例えばジクミルペルオキシ コア配合物を製造するのに適切である。 れらの混合物である。

に糸を巻いて所望の厚さとする。センター及びいずれか 大きさでもあることができる。合衆国ゴルフ協会 ("US 【0069】本発明の一つの簡様において、コアは液状 物で充填したか又は中実であってその関りを弾性糸で巻 いたセンターを含む。中実のセンターは典型的には、反 発揮性のある材料、例えばポリブタジエン又は天然ゴム からなる均一な物体である。液状物を充填したセンター は典型的には、コーンシロップのような液状物を針によ って注入した熱可塑性又は影硬化性材料から製造した構 **い壁の歌体である。次いで球体を密封し、典型的には疎 奋してコアを中実の物体とする。いずれがの型のセンタ** 一の糸巻きは、典型的には弾性糸によって行われ、糸を 引き延ばしてセンター及び他のいずれかの中酮層の周り の中間マントル層又は糸巻きを含む、本発明のゴルフボ ールの内部カバー層もあわせたコアの端から端までの外 部直径は、約3.8350m~約4,1660m(約1.5 1インチ~約1. 64インチ) 、好ましくは約4. 03 9㎝~巻4.140cm (物1.59インチ~約1.63 インチ)、最も好ましくは約4.064cm~約4.11 本多層ゴルフボールは、端から端までの直径がいかなる 5 om (巻1. B0インチ~巻1、62インチ) かもる。

ŝ

64") 仕様は、競技用ゴルフボールの最小の大きさが少

20

20

特開2002-159596

(22)

も直径4.267cm (1.680インチ) である 6 7cm~惹4.5~ 2cm(ぎ1.6 B O A ンチ〜 67年~24. 470m (巻1. 680インチ~ 67cm~約4,420cm (約1.680インチ~ 要求しているが、最大直径に関する仕様はない。 本発明のゴルフボールの好ましい直径は、約 800インチ)である。より好まし鹿径は、約 760インチ)である。最も好まし直径は、約 740177) である。

かしながら、好ましい様さのために(好ましくは 7 0】本発明のゴルフボールのコア及び内部カバ ゴルフボールの分野で常用のいずれの方法によっ 又は圧縮成形のいずれかによって製造することが 同様に、本発明で使用した糸巻きセンターはい **ち法によっても製造できる。次いで、任意の内部** 層及びいずれのマントル層を、コアの周りに引き **山成形又は圧縮成形することができる。本発明の** パー層を、当業者が利用可能ないずれの方法、例 出成形又は圧縮成形により、製造することができ 127cm (D. O5インチ) より薄い)、カバー ゴルフボールに適用するのにゴルフボールの分野 **東用される常用の射出成形又は圧縮成形技術を使** 本発明のボールの外部カベー層を製造することは ことが可能になることが分かった。特に、反応し 貴することができる。例えば中実のセンターを射 **ある。これらの常用のポール成形方法を、国形の** 回上にあるこれのの海い外部カベー幅に容易に適 8億で使用するキャステング可能な反応性材料を 月に従うウレタンエラストマーを形成するキャス らと、ゴルンボーン上に非常に落い外部カメー層 可能な反応性液状物が、所望の、非常に薄いカバ ことは可能ではない。徐って、本発明によった、

引することができる。適切なコーティング技術の トング可能な、反応性彼状物を、本分野で周知の ドリウレタンカバーを形成する方法及び装置"と kの米国特許第5、733,428号に記載され 7.1】使用してウレタンエラストマーを形成する **薗用技術、例えばスプレー、浸漬、スピンコーデ** 又はフローコーティング法を使用して内部コア 1995年5月2日に出願された、"ゴルフボー 5のであり、その開示をそれに対する明白な参照 **こそのすべてを本明細書に取り込む。ポリウレタ** J.C. 被覆コアの周りにカバーを形成することが 、 時間の経過に対して粘度を測定することが重 と混合し一対の金型のそれぞれのハーフ(半分)

ハーフに導入するコアの硬化性ウレタン混合物の適切な 体としての均一性及び同軸性の改良が達成できる。 金型 粘度範囲は、典型的には2Pavs ~約30Pavs (約2,

000cb~約30, 000cb)、母来しい鐵囲は約8Pa s~約15Pa·s (約8,00000~約15,0000P)

ことにより、プレポリマーと硬化剤の混合を行うことが は一連の下部金型ハーフをキャピティに導入することが 量の硬化剤及びプレポリマーをラインを通じて供給する て、上部の前もって加熱したハーフを充填し、設備ユニ 化剤として使用する場合、得られたエラストマーをさら 【0072】カバーの製造を開始する場合、典型的には **混合ヘッドを含むモーター付きのミキサーに、計量した** ットに難くことができる。約50~約80秒間、反応材 料を上部の金型ハーフに置いた後、ゲル化している反応 **混合物中に制御した遠度でコアを低下させることができ** る。その後、同様の混合量を有する下部の金型ハーフ又 できる。好ましい餡様では、ジオールと第2アミンを硬 できる。それぞれの金型の穴に移動するピンを使用し に射出成形により処理することができる。

2

に被覆したコアを置いて、真空を解除してコアを取り出 カパーハーフを有する金型ハーフを、センタリングした **戦備ユコットから除去し、逆にしから他の金型ハーフと** かみ合わせることができ、該他の金型ハーフは、適切な てを本明細書に取り込む。しかしながら、本発明の方法 【0073】低下したホース圧力又は均等な部分真空に る。約50~約80秒間ゲル化した後、金型のハーン中 すことができる。於いで、コア及びその上の固形化した ウレタンプレポリマーと硬化剤を有していて、ゲル化が 6,297号及びウーの米国特許第5,334,673 の両者も、それぞれ本発明で使用するキャスチング可能 な反応性液状物を適用するのに使用することができる適 切な成形技術を開示している。これらの特許のそれぞれ の開示も、それに対する明示の参照によってそれらの全 はこれらの参照に記載された技術の使用に限定されない よりボールキャップはボールコアを保持することができ 早い時期に、その中に導入した選択した量の反応性ポリ 開始する。同様に、ブラウン他の米国特許第5,00 ことを理解すべきである。

39

是供することが見出された。

プの付属品、付加物、又は変形物、例えば打撃フェース 又は関連した構成品及び/又はゴルフ用具の一部はポリ が、これに限定されない;ゴルフクラブ(すなわち、パ ター、ドライバー、アイアン、及びウェッジ)及びクラ インサート:ゴルフクラブの構成品(すなわち、シャフ ト、ホーゼル、及びグリップ);ゴルフクラブの板動域 裏用具;ゴルフグローブ及びその部分、例えばグローブ ライナー、安全メソッド(securing methods)、パッチ 及び強化剤;ゴルフシューズ及び関連した構成品(すな 【0014】本発明の他の馥梅では、ゴルフ用異及び/ ウレタン組成物を含む。ゴルフ用具の例は以下を含む

タンド;及び上記製品の全ての部分。本発明の一つの特 定の協様では、カバーはポリウレタン組成物、ポリウレ ン、ヒールカウンター、トウ"パフ"、甲草、中痰、外 ライナー、及びプラスチックゴルフスパイク);ゴ ルフバッグ及びそれに関連した構成体、支持脚、及びス **タン/ボリ尿素ブレンド、又はボリ尿素及びボリウレタ** わち、靴底、フットベッド及びスパイクンケットスピ ンアイオノマー組成物を含む。

ウァタンカバーを含む、二つの独立して構成したゴルフ

実施例1:従来のポリウレタンゴルフボールカバーと本 それぞれ液状物を充填したセンター、糸巻き層及びポリ ボールを製造した。本発明に従って製造した第1のゴル レボール ("配合 1") は本発明のポリウレダン組成物

発明に従って製造したポリウレタンカバーとの比較

I")、ポリテトラメチレンエーテルグリコール("P

2

【0075】本明細書で一又は複数の数又は数値範囲に

から戦造したカバー暦を有しており、核組成物は、4,

4' ージフェニルメタンジイソシアナート ("MD

レポリマーの反応生成物と少なくとも一つの硬化剤の組 関して使用した"約"という用語は、範囲内の全ての数 を含む全てのその数を意味すると解するべきである。本 明細棒で使用したように、"ポリウレタン組成物"とい 合せを意味する。本明細書で使用したように、"ATTI圧 縮"という用語は、Atti圧縮ゲージで調定した較正した スプリングの信仰に対する対象又は材料の偏位として規 定されており、Attl圧箱ゲージはユニオン市、NUのアッ ティエンジーアリング社(Atti Engineering Corp.)か う用語は、色安定剤成分に加えて、少なくとも一つのポ リインシアナートと少なへとも 一つのポリガー 小針むプ ら市場を通じて入手可能である。Attl圧権はゴルフボー 人の圧縮を選促するのに典型的に使用されている。しか しながら、コアの圧縮をいう場合には、圧縮負荷湖定を 使用することが好ましい。

り、いずれの方法でも本発明の範囲を制限する意図では* [実拡例] 以下の例は説明目的のためにのみ示されてお

TMEG")、3, 5ージメチルチオー2, 4ートルエ ンジアミン及び3,5-ジメチルチオー2,6-トルエ ンジアミン硬化剤 (Ethadure 300) 、及びUV安定剤II NUVING71及びTINUVIN 765の反応生成物を含む。第2の ゴルフボール ("配合二") はポリウレダン組成物から G")、3,5ージメチルチオー2,4ートルエンジア ミン及び3,5ージメヤラチギー2,6ートラオンジド 3, 428号及び第5, 888, 437号に記載された し、これらの特許は参照によりその全たが本明練書に取 製造したカバー層を有しており、駭組成物は、4,4' - ジレエドクメタンジインシアナート("MD 1")、 ポリテトラメチレンエーテルグリコール ("PTME ミン硬化剤の反応生成物を含む。米国特許第5, 73 ゴケノボーケの製造力法に従ってゴタノボーケを製造 り込まれている。

20

材料	配合工	配合 []
MDI-PTMEG # y 1	1 端	1 当量
ETHACURE 800 2	0.95 岩重	● # 96.0
TINUVIN 671 °	4.6資量%	ı
TINUVIN 765 4	0.1 質量%	,
色分散剂 5	3.5 資量%	3.5質量%

リジニル)セパセート、ピス~(1, 2, 2, 6, 6ーペ 一、リンドハースト、NJのポリウレタンスペンャリティ 6 — トケエンジアミン酸化塩のアインセー、アプスケー **7牡製。3 2-(2H-ベンントリアソール-2-イル)** ンタメチルー4ーピペリジニル)セバセート。5 ポリエ 4 ピス(1, 2, 2, 6, 6ーペングメチルー4ーピペ 叶のホーウィックケミカルマニュファクチャリングコー 「MOI なペースとしたMOOがら、ロ%のPTMEGプレポリマ **一テルトリオール中の57%顔料ブレンド、アクロン、** 2, 4ートルニンジアミン及び3, 5ージメチルー2,

ゴルンボールを、常用のポリウレタンカバーを有する市 (Caliamay Red) 、キャラウェイブルー (Callaway Blu e) 及びマックスフライレボリューション (Mexfli Revo のポリウレタンカバーの色の色度計による測定を、UV 【0077】配合Ⅰ及びⅡから製造したカバーを有する lutjon) と一緒に、下記のようにUV光に曝した。各型 各型の一つのボールを、対照としてUV服射に曝さずに 残した。QUVを最初、UV照射サイクルでの開始に合 に置き、ASTM-G63に記載されたように暴露した。種々 光への暴奪前、及び1、2及び4時間の間隔で行った。 響から入手可能なゴルフボール、キャラウェイレッド のローパネル(QーPenel)製のUV糸("QUV") の三つの試験を、クリープランド(Clevelend)、EL 20

ーズローボワーション製。2 3, 5…シメルグチオー - 4 - メチルー6 - ドデシルフェノール

20

ペーパーフの容融をセンタリングすること及び全

する工程の順次工程のタイミングが適切にとれ、

一方のハーフにコアを導入する工程及び金型

1、これによってそれぞれの金型のハーフに充填

棒類2002--159596

8

*リヴァダソーゼスーのゴゲレ浜ーテカ岩鉄つた、驚へえ きかつ予測し得なかった低い速度で色変化することを示

色を有しているがUV光への暴霧によって早急に暗色化 しかつ黄化するポリウレタン組成物が望ましくないこと は、当業者が気がついていることであろう。以下の表4

は、本発明の配合1が優れた初期色(低いC*及び高い L*)を有するだけでなく、他の市場から入手可能なポ

耐候性試験器を次いで以下の条件のサイクルに We /r た:UV . 00% レボーテ じて入手

で大きな 30D6 シャス以 *カラーーアイ (ColorーEye) を使用して観察及び色度計

117-340。ルンよみしは下的金箔用の	の理解し	!	1	- 元	1	T SEE IT	781137	1. マス連冊が介しま (4.11.17 4.44 1.1.17 4.44	£ 7
O.K/ア/Celtを塗した服弊力。 上記のよう	LEGO	ı,	2 0	5.46	17:5	一一	* 4×	これが紹介している。考えらのと「山にも」といる。「ひん音(コイン4)が「下が浄田」が「1)	- 1
ールを除去し、ニューウィンザー (NewWinds	Wew!	linds	က်	100	の発光を	本測定值	の平均さ	5/10。の発光体測定値の平均を各ポールに	1 17
グレタグマクベス (GretagMacbath) から市	ath) A.	記	4	0表2に	下の表2に示した。				
入手可能なマクベス (Macbeth) 7000A *	7000	* ¥0	Ξ	0078	[0078] <u>表2:C*及びL*側定値</u>	C*&C	XL*测力	193 Table	
	初期色		1 時間	1 時間 QUV	2時間	2時間 QUV	4時間 QUV	QUV	
ボール	ڻ د	1	ر*	L*	ن	r.*	C*	r*	
配合I	8.8	91.7	14.3	87.9	16.2	87.8	21.2	698	
キャラウェイ (登録商標) シ	7.7	91.3	31.9	81.7	40.5	77.9	35.3	74.8	
7 %									
配合川	6.5	91.7	35.6	84.1	38.7	81.7	42,1	75.4	
マックスフライ (登録商標)	10.7	92.4	38.1	83.5	34.1	1.38	42,4	79.5	
レボリューション							·		
キャラウェイ(登録商標)ブ	5,3	98.1	40.3	80.0	33.1	79.7	37.2	74.6	
1									

い。上記の表1は、ロV原射後に本発明のゴルフ 明確に示している。これらの結果は配合1のポリ こと及びし"値を最大化する (より白い) ことが カバー、配合1、が最も小さいC*測定値(初期 切)及び最も大きいし*測定値(終期)を有する ~たようだ、C*値を最小化する("道化"が少

グラフとして示されている。

【0019】 毎用のポリウレタンカベーと本発配のポリ ウレタンカバーの相違が以下の表3に示されている。

ノ組成物の色が、常用のポリウァタンガベー組成※

	ļ	I			l		Į	
	初期色		1 時間	QUV	1 時間 QUV 2時間 QUV	QUV	4時間 QUV	QUV
※一 之	*ప	*,	AC*	4 L*	AC* AL* AC* AL*	Δ[,*	AC*	4 <u>1.</u> 4
キャラウェイ (登録前標) レ 7.7	7,7	91.3	91.8 17.6	.6.2	6.2 24.8	6.6.	14.1	-11.1
* F								
政合川	5,5	91.7 21.3	21.9	-3.8	22.5	-6.1	20.9	-10.6
マックスフライ (整緯腐標)	10.7	92.4	23.8	4.4	17.9 -2.7		2.12	-6.4
レボシューション								
キャラウェイ (登録前標) ブ 5.8	5.3	93.1	26.0	6.7-	16.9 -8.1	-8.1	16.0	11.4
Ĩ								

5。 奏3のデータは、本発明のゴルフボールと比 **週別の時間間隔で捌定した色の変化である。上記** の初期色と比較した場合の相対的な色も非常に重 ま、配合1で使用したUV吸収剤及び光安定剤に 3予測し得なかった色の安定化の改良であったこ bたちされた色の安定化が、UV光に対して繋く

餡に示している。

は、時間の関数に対する色の安定性である。良好な初期 20

※物より"より白い"(黄化/褐色化が少ない)ことを示 ぴノ又は"褐色化"に最も対応しており、これが図1に している。 C*色差はポリウレタン組成物の"黄化"及

表3:配合1に対する色差

	初期色		1時間	1 時間 QUV	2時間 quy		4時間QUV	And
ボーグ	ڻ ٽ	1.*	AC*	AC* AL*	νC*	AC* AL* AC*	A C*	ΔĽ*
キャラウエイ (登録前標) レ 7.7	7,7	91.3	17.6	-6.2	24.8	6.6-	14.1	-11.1
ッド								
配合!!	5.5	91.7	21.9	-3.8	22.5	-6.1	20.9	-10.5
マックスフライ (整線商標) 10.7	10.7	92.4	23.8	4.4	17.9	-2.7	21.2	-6.4
レギジューション								
キャラウェイ (景級商標) ブ 5.8	5.3	93.1	26.0	4.9	16,9	-8.1	16.0	.11.4
Ţ								

のポリウレダンカバーによって示された改良を示してい 【0080】初期色と同様なままであるだけでなく、当 初から優れた初期色を有するポリウレタン組成物を有す う。表1及び2に示された初期C*及びL*値は、本発明 る。良好な初期色に加えて、他の重要かつ望ましい観点 ることが重要であることを、当業者は認識するであろ

ー73 (D 1925) イエローインデックスを以下に示す。以 Fに示すL*、a*、b*及びAE*の値はCIELAB系からの ものである。CIELABは異なる色系であり、CIELCh系にあ 色系の値を種々のゴルフボーアについて樹底し、以下の んでいたが織の様成は合まれていなかった。ASTM E 313 る色度 (C*) 及び色相 (H*) 値を含んでいないことに ※は、色を上配と同様に測定した。上記と同様UV光を含 当業者は気がつくであろう。GIELAB系では、色成分は+ a* (それぞれ赤及び緑) に分解される。種々のGIELAB b*及びーb*(それぞれ黄色及び青)及び+a*及び-来ちに示す。

-14.9

36.6 31.9

8.6

33.2 27.8

6.2

80.1

90.3

5.5 5.3

配合口

-18.6

-13.4

.18.1

88.0

93.1

キャラウェイ(隆録商標)ブ

ジを含まない)、及び他の三つの市場から入手可能なポ リケンタンーがベーのゴをフボーグにして行山の時間 間隔で測定したC*色、AC*の変化をグラフで示してい

図2は、配合1(本発明)、配合11(色安定化パッケー

-16.5

-13.4

32.8

9.6

24.2

91.3 91.7

ギャンウェイ(強像協議)と

5.8

6.5

3.8

10.5

41.*

VC* 17.4 27.6

 ΔL^*

Ϋ́C* 12.4

۷I,*

AC*

ť 38 7.7

光一六 配合1

4 時間 QUV

2時間QUV

1時間 QUV

初期色

表々:初期色に対する色の変化

している。

-12.9

31.7

-7.3

23.4

69

27.4

92,4

10.7

マックスフライ(製像函数)

アギブョーション

表5:初期色値

cm (1/2インチ) 直径のポートを使用したこと以外 ※

試料ホルダー及び資料作成でQUVを行った。1.27

30

+8. 0%Glvsorb UV-1 (UV吸収型) +0. 1% Ti

[0081] 第3のカバー配合物を製造し、これはPMS

1088 (NDI / PTMEG 2000をベーメかつたプァボットー) をETHACURE 300+3. 5% NCC-19584 (白色懸御物) nuvin 765 (HALS) ("配合3") で硬化させたも

のを含む。AST MG 154-00aにより上記と同一の条件、

ボール	対海			
	Υi	*1	* 01	*
配合3	1.9	90.0	-8.3	.1.7
配合1	3.9	90.3	-4.0	6.0
マックスフライ レボリューション	25.5	92.0	1.1	9.8
キャラウェイ レッド	18.6	90.2	-1.6	6.9
キャラウェイ ブルー	12.5	95.3	-1.8	35
配合2	1.1	90.0	3.0	.2.2

と比較した。データを以下の表 6 に示す。 [争後] ΔΕ*=ΔL*2+Δα*2+Δδ*2の平方根である。

ΔΕ*は全色変化である。

20 次いでGIELAB色系の値を異なる時間間隔で測定し元の値

	$\overline{}$	1		1	1		$\overline{}$	_	$\overline{}$	
		* V	1 2	ŝ	4		2	5	40 6	
	>	*4∇	2 23	1	8		, Š	31 A 37 B	2	
	4時間のロン	78 ∇	2.0	8.0	7.4		2.8	2	=	
	4 4	*14	6.5	6.3	-17.4		-15.8	-17.9	-21.1	
表 6: 新聞の開散としての色素の変化		Δ¥	41.7	37.8	68.3		57.8	40.4	85.9	
	Γ	ΔE.	2.81	18.5	39.0		34.9	0.	6,9	
	, >	∆ P•	18.6	17.9	36.8		32.1	30.5	41.5	「図面の糖甾か動組」
	Aのの開始を	Δa.*	-1.2	€.0-	3.6		6.8	15	8.5	10
		*,1△	-4.5	9.7-	-12.2		-11.9	-13.8	-17.6	
		ΔY	32.0	2	80.0		67.2	69.3	79.1	
	1時期400	ΔR.	14.6	14.7	36.1		28.8	31.9	40.9	94
		•q∇	14.2	14.2	34.8		8.92	30.0	38.4	2
		Δ.	-1.5	9*0-	6.9		2.3	2.2	4.8	多明の
		AY AL* AR* AB* AF* AY AC* AR* AB* AF* AY AF* AB* AF*	84.5 -0.3 -1.6 14.2 14.6 32.0 -4.5 -1.2 18.6 19.2 41.7 -6.5 0.2 23.8	24.8 -3.5 -0.6 14.2 14.7 33.1 -4.6 -0.3 17.9 18.5 .37.9 -6.3 0.8 21.4 22.3	5,5		45.9 -10.1 2.3 26.9 28.8 67.2 -11.9 6.8 32.1 34.9 57.8 -16.8 8.5 20.4 24.7	49.3 -10.7 2.2 30.0 31.9 69.3 -13.8 5.2 30.5 33.9 60.4 -17.9 8.0	89.3 -13.4 4.8 38.4 40.9 79.1 -17.6 8.5 41.5 45.9 86.9 -21.1 11.3 49.9 40 1	1. A.3
		Δ٧	24.3	24.8	51.9		45.9	49.3	69.3	修模
					スフライレボリュ 51.9 -9.5 6.9 34.8 38.1 38.0 -12.2 3.6 36.8 38.0 68.3 -17.4 7.4 40.4 44.8		カエイ レッド	ウェイ ブルー		に開示した特定の修様は、本発明のいくつかの
	_	ı	- 1	i	ĸ	A	₹.	-2		꾶

|図1] は、ポリウレタン組成物の"黄化"及び/又は

"褐色化"に最も対応するC*色差をグラフとして示し

[図2] は、配合1 (本発明)、配合11 (色安定化パッ なポリウレタソーカバーのゴルフボールについて三つの ケージを含まない)、及び他の三つの市場から入手可能 時間間編で測定したで*色、AC*の変化をグラフで示し

って範囲が限定されることはない。均等な態機の 脱明することのみを意図しているから、本明細書 され請求されている本発明は、これちの特定の態 も本発明の範囲内にあることを意図している。専 明和書に示しかつ記載されたものに加えて本発明

C113,

れらの変形も豚村のクレームの範囲内に入ること の変形は、先の記載から当業者に明らかである

[図1]

20

[図2]

用のポリウレタンのこ。他に対する配合1のロ・値

DAYPOLA LUK CEG-CG, MY HAZGET サヤラウェイ ジル 医配合虫

DATEDARK DOF THOUSE WE PLOSS 米田のようセフセンセストのの・音言なども限を160.200代表 (相類の、に対する)

2 1] 平成14年1月24日 (2002. 1. に参

|象項目名]|特許請求の範囲 |象書類名] 明細書 法] 変更

(米の徳田)

[1] センター、カバー、及び任意に、センタ ィーの制に配置された少なくとも一つの中間層を ・フポールであって、核カバーが以下を含むポリ 組成物、又はその反応性生成物から形成されて

のタイムフレームにわたってUV光を照射した場合に約 おり:少なくとも一つのポリオール・少なくとも…つの ポリインシアナート;少なヘとも一つの硬化剤;及び少 なくとも一つの色安定剤;ここで、該色安定剤が1時間 22より小さいAC*を生じるのに十分な量で存在す る、ゴルフボール。

剤、消光剤、ヒドロペルオキシド分解剤、充填剤、及び これらの組み合わせを含む、請求項1に記載のゴルフボ 剤、立体障害のあるアミン光安定剤、熟安定剤、抗酸化 [請求項2] 色安定剤がUV吸収剤、ラジカル補足

【請求項3】 色安定剤がUV吸収剤、光安定剤、又は

-22-

93

これらの組み合わせを含む、請求項1に記載のゴルフボ

 ベンントリアゾール、ベンンフェノン、ベンジョ ゾピラノン、及びこれらの混合物を含む、静水頂3に記 【請求項4】 UV吸収剤がトリアジン、ペンンキサジ ト、芳香焼プロパンジオン、ペンズイミダンール、脂構 式ケトン、ホルムアニリド、シアノアクリレート、ベン 一下、本ルムアミジン、シンナメート/プロペノエー 気のゴルレボール。 [精水項5] UV吸收剤が約0.1質量%~約6.0 質量%の量で存在する、請求項3に記載のゴルフボー [請求項6] UV吸収剂が約1,0質量%~約5.0 質量%の量で存在する、請求項5に記載のゴルフボー 【請求項7】 光安定剤が、ピスー(置換)ヘテロ多模 テトラーメチルー1ーピペリジンエタノールを有するジ -(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) 一ホルムアミド];4一ヒドロキシー2,2,6,6-状ジオン: N, N'-1, 6-ヘキサンジイルビス (N 6. 6 - ペングメヤケー 4 - パペリジョグ カスカー メチルスクシネートポリマー;ビスー(1,2,2,

2, 6, 6~テトラメチルー4ーピペリジルーピロリジ ソー2、5ージギン:共5ーメルチンロアチー3ーギキ ル] シロキサン: ピスー (1, 2, 2, 6, 6ーペンタ ロキシベンジル) ピスー(1, 2, 2, 6ーベンタメチル (2, 2, 6, 6ーチトラメチルー4ーピペリジコル)ー ト:ロープチルー(3, 5ージーェープチルー4ーヒド 6ーテトラメチルー4ーピペリジニル)セパセート;少 -4-ピペリジニル)マロネート; ビスー(2, 2, 6. ト: 立体障害のあるアミン; 3ードデシルー1ー(2, シー[4(2, 2, 6, 6ーテトラメチル) ピペリジニ 6, 8ーアトラメチルー4ーピペリジニル)セパセー メチルー4ーどペジジョル〉 ーセスセート・アスー セバセート; ピスー(1ーオクチルオキシー2, 2, なくとも一つの以下の構造を含む化合物:

【精束项8】 光安定斜が約0.01質量%~約3質量 及びこれらの混合物を含む、精水項3に記載のゴルフボ

%の量で存在する、請求項7に記載のゴルフボール。

特開2002-159596

【請求項9】 ポリウレタン組成物が約5より小さい初 期C*値及び約87より大きいL*値を有する、請求項1 に記載のゴルンボール。

【請求項10】 ポリウレタン組成物が約4より小さい

初期C*値及び約87より大きい1*値を有する、請求項 [請求項11] 1時間UV光に購した後でポリウレタ 9に記載のゴルフボール。

ン組成物が約20より小さいC*値及び約86より大き いし*値を有する、請求項1に記載のゴルフボール。

【請求項14】 約1時間UV光に帰した後でポリウレ 2時間UV光に曝した後でポリウレダ 【請求項13】 4時間UV光に曝した後でポリウレタ タン組成物が約-4より大きいAL*値及び約22,ロ より小さい4C"値を有する、請水項1に配載のゴルフ ン組成物が約25より小さいC*値及び約85より大き ン組成物が約25より小さいC*値及び約83より大き いし*値を育する、請水項1に配載のゴルフボール。 いし*値を有する、請求項1に配載のゴルフボール。 [請水項12]

【請求項15】 約2時間OV光に帰した後でポリウレ タン組成物が約一4より大きいAL。値及び約22より 小さい4 C*値を有する、鷙状蹊1に記載のゴルンボー 【請求項16】 約4時間UV光に購した後でポリウレ タン組成物が約~~より大きいAL*値及び約26より 小さいAC*値を有する、簡水項1に記載のゴルフボー

とも一つの光安定剤が約7:1~約70:1の比率を有 少なヘンセーンのUV吸収剤と少なく [請水項17]

とも一つの光安定剤が約30:1~約50:1の比率を 【離水頂18】 少なくとも一つのDV吸収剤と少なく 有する、請求項17に記載のゴルフボール。 する、諸水倒1に配数のゴルフボール。

0. 0質量%の量で存在する、請求項3に記載のゴルフ [請求項19] UV吸収剤が約0.1質量%~約1

【謝末項20】 センター、カバー、及びセンターとカ ペーの間に発聞された少なペンセーンの中間圏を包むゴ **ルフボールであって、該カバーが、1時間のタイムフレ** ームにわたってUV光に曝した場合に約22より小さい のUV吸収剤及び少なくとも一つの光安定剤を含むポリ ウレダン組成物、又はその反応性生成物から形成されて △C*を生じるのに十分な量で存在する少なくとも一つ いるゴルフボール。

テーセーナ (参考)

COSK 5/3435 COSL 75/04

-

アページの雑き

勇者 シェンシェン ウ

(72) 発明者 ミッチェル イー ルッツ

75日 インファン・アンファンガー アメリカ合衆国 マサチュー・セッツ州 02747 ノース ダートマス オールド ヴェストポート ロード 334 野者 ケヴィン エム ヘリス アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

アメリカ白条国 マヤチューセッジ件 02740 ニュー ヘッドフォード ウイヤ ン ストリート 65 マッディ 万メリカンディマッディ 02746 ニュー ベッドフォード チャー デ ストリート 1261 #13

-21-